



Gabriel Peralta Marcelino

Licenciado em Ciências de Engenharia de Materiais

Estudo de Líquidos Iónicos para armazenamento de energia

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Doutora Marta Cristina Parracho Cançado Corvo
CENIMAT – FCT/UNL

Co-orientador: Prof. Doutor Pedro Marques de Almeida
ADF – ISEL/IPL e CENIMAT – FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Paulo Borges
Arguente: Prof. Doutora Ana Sofia Ferreira
Vogal(ais): Prof. Doutora Marta Corvo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Abril 2018

Estudo de Líquidos Iónicos para armazenamento de energia

Direitos de Autor ©, Gabriel Peralta Marcelino, Faculdade de Ciências e Tecnologias
da Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Esta tese foi escrita segundo o antigo acordo ortográfico.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostava de agradecer ao meu co-orientador Prof. Dr. Pedro Almeida e em especial à minha orientadora Dra. Marta Corvo, dado que me acompanhou mais tempo. Se não fosse pela ajuda de ambos jamais conseguiria entregar este trabalho, com esta profundidade e nesta fase da vida, e entender este mundo (quase novo para mim!) da Ressonância Magnética Nuclear. À Prof. Dra. Madalena Dionísio por ter facultado o acesso e a ajuda na interpretação das medidas de espectroscopia dipolar de banda larga e à Dra. M^a Helena Casimiro e ao C2TN por ter feito as medidas para a análise térmica (DSC e TGA) das amostras. Ao Tiago Paiva, por toda a ajuda no laboratório, por todas as “dicas” sobre computadores e pela companhia. “És um esquerdista disfarçado!”.

Aos meus professores, em particular, à Prof. Dra. M^a Helena Godinho, uma das que me falou da importância de guardar tudo nas devidas “gavetas”, à Prof. Dra. M^a Teresa Cidade, pelas longas explicações de reologia, ao Prof. Dr. Guilherme Lavareda, ao Prof. Dr. João Paulo Borges e ao resto do grupo do DCM. A formação que tenho agora de todos é parte do que sou hoje.

A todos os meus amigos e família que tem me acompanhado neste percurso. Em especial, aos meus pais, por me darem a vida e o seu exemplo. Ao meu pai, que mesmo quando não agiu da melhor maneira, me ensinou a aprender às custas da sua vida complicada. Não foram só coisas más, por todas estou agradecido. À avó, que nunca se esquece de mim e nunca me deixa sair com fome de casa dela e que tem sempre a “cabecinha no sitio”, melhor que estes jovens de hoje em dia e que, como todas as verdadeiras avós, tem um coração de ouro. À minha mãe, que me guiou e zelou por mim desde sempre. Ninguém se esquece da mãe. Uma “forcinha” agora! À pessoa que já não entende muitas palavras... Ainda entendes tão bem as emoções dos que te rodeiam, um beijinho querida, sempre habitaste um lugar especial, mesmo que em parte já cá não estejas. E a ti, que eu sei que gostavas ainda de ter criado, trabalhado mais, mas para todos nós chega a hora. Este trabalho é dedicado a ti, avô!

Obrigado a todos!

Resumo

O crescente aumento da procura de energia cria a necessidade de dispositivos de armazenamento mais eficientes, não só a libertar a carga como a armazenar mais energia. No entanto, o conhecimento dos mecanismos que orientam estes processos nos líquidos iónicos (LIs) ainda é limitado.

O objectivo deste trabalho é avaliar a utilização de misturas de LIs, em particular a influência da agregação, para modelar as suas propriedades de transporte, e consequentemente a sua condutividade.

Utilizando ^1H -RMN, efectuaram-se estudos de relaxação e difusão em LIs derivados de imidazólio e misturas dos mesmos com diferentes proporções ($[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}$). No caso de $x = 0.50$ obtiveram-se propriedades de transporte e condutividades superiores aos LIs puros. As misturas de LIs permitiram aumentar a sua estabilidade térmica.

O estudo da mistura de LIs dopada com bis(trifluorometil)sulfonil-imida de lítio foi também efectuado em amostras com iguais proporções de LIs. O estudo da difusão em ^7Li e ^1H permitiu concluir que a presença do sal pode ter um efeito estruturante ou desestruturante, tendo-se obtido para $x = 0.25$ com 11% de sal de lítio uma mistura com uma condutividade superior.

Este trabalho reforça em primeiro lugar o interesse no estudo das propriedades das misturas de LIs sendo a sua racionalização crucial para a fabricação de novos materiais de armazenamento de energia.

Palavras-chave: Ressonância Magnética Nuclear, Relaxação ^1H RMN, Difusão ^1H RMN, Difusão ^7Li RMN, Misturas de Líquidos Iónicos, Cristais Líquidos Iónicos, Armazenamento de Energia.

Abstract

The growing increase of energy demands generates the need for more efficient energy storage devices, not only in the way they release its charge but also how they store more energy . However, the knowledge of mechanisms which guide conduction and energy storage in ionic liquids (ILs), it's still limited.

The aim for this work is to evaluate the use of ILs mixtures, specially the aggregation influence, for modelling transport properties, and as a consequence their conductivity.

Using ^1H -NMR, relaxation and diffusion studies in ILs and mixtures with distinct proportions were made ($[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{x-1}\text{Cl}$). In the case of $x=0.50$, it was obtained higher conductivity and transport properties to neat IL. The ILs mixtures allowed a higher thermal stability.

The study of ILs mixture doped with lithium salt was also made in equal proportions of ILs. After ^7Li and ^1H diffusion studies, it was observed that the salt presence can have a structuring or de-structuring effect, obtaining for $x=0.25$ with 11% of lithium salt one mixture with higher conductivity.

This work reinforces in first place the interest in ILs mixtures properties study in which their racionalization is crucial for the fabrication of new energy storage materials.

Keywords: Nuclear Magnetic Resonance, ^1H NMR Relaxation, ^1H Diffusion NMR, ^7Li Diffusion NMR, Ionic Liquid Mixtures, Ionic Liquid Crystals, Energy Storage.

Índice Remissivo

Agradecimentos.....	vii
Resumo.....	ix
Abstract	xi
Índice de figuras	xv
Índice de tabelas.....	xvii
Lista de símbolos e abreviaturas	xix
1 - Introdução.....	1
2 - Materiais e Métodos	10
3 - Discussão e Resultados.....	14
4 - Conclusões	42
5 - Bibliografia	44
ANEXOS	50

Índice de figuras

Figura 1 - Esquema de aniões e catiões que formam os líquidos iónicos mais utilizados. ³	1
Figura 2 - Diferentes modelos para a estrutura dos LIs. ¹	2
Figura 3 – Bateria de iões Lítio usando LI como electrólito mostrando o fluxo de electrões e o movimento dos iões de lítio durante descarga (à esquerda) e carga (à direita). ¹⁷	3
Figura 4 - O momento magnético nuclear, μ , está relacionado com o seu comportamento orientacional. ³²	6
Figura 5 – Zeeman <i>Splitting</i> do núcleo com spin $\frac{1}{2}$ (adaptado). ³²	6
Figura 6 – Variação dos tempos de relaxação com o tempo de correlação rotacional. ³²	8
Figura 7 – Sequência de pulso ste. ³⁷	11
Figura 8 - Estruturas químicas de $[C_{12}MIM]Cl$ (1), $Li[TFSI]$ (2) e $[C_4MIM]Cl$ (3).	14
Figura 9- Espectro de 1H RMN de $[C_4MIM]Cl$ e respectiva atribuição.	14
Figura 10 - Espectro de 1H RMN de $[C_{12}MIM]Cl$ em solução de $DMSO-d_6$ e respectiva atribuição.	15
Figura 11 - Imagem por POM para amostra com $[C_{12}MIM]Cl$, a $T = 398\text{ K}$ ($125^\circ C$), com uma taxa de arrefecimento de $5^\circ C/min$.	16
Figura 12 - Imagem por POM para mistura $[C_{12}MIM]_{0.5}[C_4MIM]_{0.5}Cl$, a $T=403\text{ K}$ ($130^\circ C$), com uma taxa de arrefecimento de $5^\circ C/min$.	16
Figura 13 - Gráficos de variação de R_1 global de 1H -RMN em função do inverso da temperatura.	19
Figura 14 - Gráfico de variação de R_1 local de 1H -RMN em função do inverso da temperatura para a amostra de $[C_4MIM]Cl$.	20
Figura 15 - Gráfico de variação de R_1 local de 1H -RMN para a amostra de $[C_{12}MIM]_{0.5}[C_4MIM]_{0.5}Cl$.	21
Figura 16 - Gráfico de variação de R_1 local de 1H -RMN para a amostra de $[C_{12}MIM]_{0.6}[C_4MIM]_{0.4}Cl$.	22
Figura 17 - Gráfico da variação de R_2 em 1H -RMN para a amostra $[C_4MIM]Cl$ e respectivas fracções de população.	23
Figura 18 - Gráfico da variação de R_2 em 1H -RMN para a amostra $[C_{12}MIM]_{0.5}[C_4MIM]_{0.5}Cl$ e respectivas fracções de população.	24
Figura 19 - Gráfico da variação de R_2 em 1H -RMN comparando-as para a amostra $[C_{12}MIM]_{0.6}[C_4MIM]_{0.4}Cl$ e respectivas fracções de população.	25
Figura 20 - Coeficientes de difusão de 1H em que D_1 (regime rápido) é representado por linha contínua e D_2 (regime lento) a linha tracejada para $[C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl$.	26
Figura 21 - Coeficientes de difusão de 1H , em que D_1 (regime rápido) é representado por linha contínua e D_2 (regime lento) a linha tracejada, para $([C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl)_{0.89}(Li[TFSI])_{0.11}$.	30
Figura 22 - Coeficientes de difusão de 7Li , em que D_1 (regime rápido) é representado por linha contínua e D_2 (regime lento) a linha tracejada, para $([C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl)_{0.89}(Li[TFSI])_{0.11}$.	33

Figura 23 - Termograma do fluxo de calorimetria de $([C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{x-1}Cl)_{1-y}(Li[TFSI])_y$ (aquecimento: 20 K/min entre 183 K a 443 K).....	35
Figura 24 - Análise termogravimétrica $([C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{x-1}Cl)_{1-y}(Li[TFSI])_y$	37
Figura 25 - Componente real da condutividade para $([C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl)_{1-y}(Li[TFSI])_y$ a 298 K.....	38
Figura 26 – Proposta de modelo pictórico para as misturas $[C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl$	40
Figura 27 – Proposta de modelo pictórico para as misturas $([C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl)_{1-y}(Li[TFSI])_y$	41
Figura A1 – Gráfico de impedância analisado segundo segundo a lei de Jonscher	50

Índice de tabelas

Tabela 1 – Lista de amostras e condições efetuadas	12
Tabela 2 – Amostras analisadas por EIE.....	13
Tabela 3 – tabela dos comprimentos moleculares	14
Tabela 4 – Relação entre os coeficientes de difusão de ^1H do regime rápido (D_I) e lento (D_2), e respectivas populações relativas (P_I, P_2) para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}$	27
Tabela 5 – Relação entre os coeficientes de difusão de ^1H do regime rápido (D_I) e lento (D_2), e respectivas populações relativas (P_I, P_2) para $([\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$	30
Tabela 6 – Relação entre os coeficientes de difusão de ^7Li do regime rápido (D_I) e lento (D_2), e respectivas populações relativas (P_I, P_2) para $([\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$	34
Tabela A.1 - Relaxação T_I e taxa de Relaxação R_I global de ^1H para $\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$	49
Tabela A.2 - Relaxação T_I e taxa de Relaxação R_I global de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$	49
Tabela A.3 - Relaxação T_I e taxa de Relaxação R_I global de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.6}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.4}\text{Cl}$	49
Tabela A.4 - Relaxação T_I e taxa de relaxação R_I local de ^1H para $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$	50
Tabela A.5 - Relaxação T_I e taxa de relaxação R_I local de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$	50
Tabela A.6 - Relaxação T_I e taxa de relaxação R_I local de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.6}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.4}\text{Cl}$	51
Tabela A.7 - Relaxação T_2 e taxa de Relaxação R_2 global de ^1H para $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$ puro.....	52
Tabela A.8 - Relaxação T_2 e taxa de Relaxação R_2 global de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$	52
Tabela A.9 - Relaxação T_2 e taxa de Relaxação R_2 global de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.6}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.4}\text{Cl}$	52
Tabela A.10 – Coeficientes de auto-difusão (D) de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}$	53
Tabela A.11 – Coeficientes de auto-difusão (D) de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$	53
Tabela A.12 – Coeficientes de auto-difusão (D) de ^7Li para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$	54
Tabela A.13 - Medidas de condutividade.....	55

Lista de símbolos e abreviaturas

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
LI	Líquido Iónico
AEE	Armazenamento de energia eléctrica
CE	Condensadores electroquímicos
Li[TFSI]	bis(trifluorometil)sulfonil-imida de lítio
CLI	Cristal Líquido Iónico
RF	Radiofrequências
$ \Delta E $	módulo da energia entre estados
h	constante de Plank
ν	Frequência
μ	momento magnético nuclear
Ω	frequência de Larmour
γ	razão giromagnética
B_0	campo magnético aplicado
k_B	constante de Boltzmann
T	Temperatura
T_1	relaxação longitudinal
M_z	magnetização induzida no material na direcção paralela a B_0
M_0	magnetização no equilíbrio térmico
T_2	relaxação transversal
M_{xy}	magnetização induzida no material na direcção perpendicular a B_0
D_i	Difusão Translacional
D	Coefficiente de auto-difusão
r	raio hidrodinâmico da molécula
η	Viscosidade
S	Amplitude do sinal
S_0	sinal na ausência de difusão
ld	duração do pulso de gradiente de campo magnético
G	amplitude de gradiente
Δ	tempo de difusão
p_j	fracções de espécies em solução
[C ₁₂ MIM]Cl	cloreto de 1-dodecil-3- metilimidazólio
[C ₄ MIM]Cl	cloreto de 1-dodecil-3- metilimidazólio
DMSO- d_6	dimetil sufóxido deuterado

TMS	Tetrametilsilano
ste	<i>Stimulated echo pulse</i>
PFG	<i>Pulsed Field Gradient</i>
τ_1	Tempo de recuperação do pulso
EIE	Espectroscopia de Impedância Eléctrica
C ₀	capacidade geométrica do material
POM	microscópio óptico de luz polarizada
LC	Fase líquida cristalina
DM	Dinâmica molecular
SAXS	<i>Small angle X-ray scattering</i>
WAXS	<i>Wide angle X-ray scattering</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
TGA	<i>Termogravimetric Analysis</i>

1 - Introdução

1.1 Líquidos Iônicos – Material e aplicações

Os Líquidos iônicos (LIs) são uma classe de materiais compostos unicamente por íons, que geralmente se encontram no estado líquido abaixo de 100 °C. Os LIs têm uma pressão de vapor muito baixa e são praticamente não-inflamáveis. Estas características justificam a sua classificação como alternativa sustentável aos solventes moleculares. Os LIs também têm uma boa estabilidade térmica, propriedades de solubilidade ajustáveis conforme os íons usados e uma larga janela electroquímica (>5.8 V).¹⁻³

É muito difícil identificar um conjunto geral de propriedades de LIs devido à diversidade estrutural dos íons (figura 1). Em princípio, a única propriedade de solvente comum aos LIs é a sua condutividade iónica (>100 mS.cm⁻¹), porque contêm íons móveis. Os LIs consistem geralmente em cátions orgânicos de azoto ou fósforo e aniões orgânicos grandes ou inorgânicos.^{1,3-5}

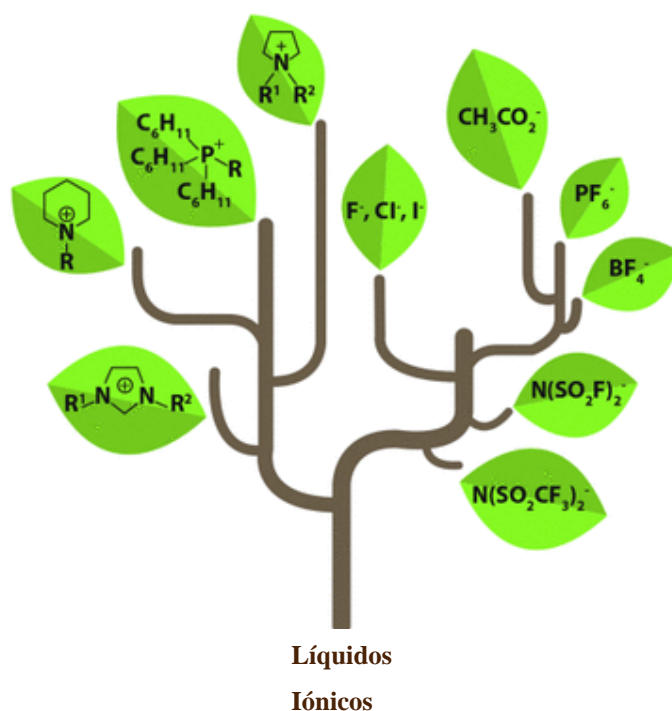


Figura 1 – Esquema de aniões e cátions que formam os líquidos iônicos mais utilizados. (Adaptado).³

As propriedades físico-químicas dos LIs podem ser extensamente alteradas pela modificação do catião e do anião. Essa versatilidade levou à utilização dos LIs numa variedade de aplicações.⁶

As estruturas dos LIs resultam da relação de diversos tipos de interações intermoleculares entre aniões e catiões. Em particular, há um equilíbrio delicado entre forças de Coulomb e pontes de hidrogénio. *Tsuzuki et al.* refere que a ponte de hidrogénio na posição 2 de catiões derivados de imidazol tem uma natureza diferente, mais próxima que as ligações de hidrogénio normais. Existem também forças de dispersão e emparelhamento π - π , em particular π^+ - π^+ , estes últimos observados por *Tang et al.* que provocam a formação de agregados.⁷⁻⁹

Os modelos usados para descrever LIs sugerem que são solventes estruturados, desde as escalas de comprimento supramolecular (pares iónicos, *clusters* iónicos) até às mesoscópicas (redes de hidrogénio, micelas e morfologias bicontínuas) (figura 2). A compreensão da sua estrutura é crucial para revelar o seu complexo comportamento físico, químico e dinâmico.¹

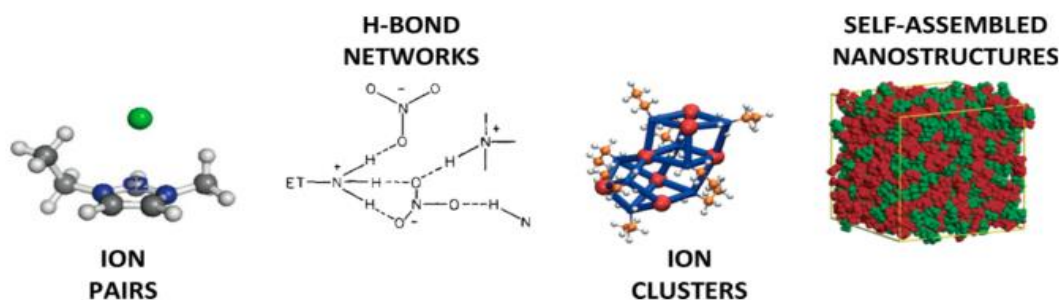


Figura 2 – Diferentes modelos para a estrutura dos LIs. (Reproduzido com permissão da ACS – American Chemical Society).¹

A aplicação dos LIs em Ciência dos Materiais é bastante variada, desde materiais para armazenamento de energia, a biomateriais (por exemplo, em materiais de origem biológica insolúveis ou estabilização bio-molecular), lubrificantes *taylor-made* em condições físico-químicas extremas, materiais avançados de elevada funcionalidade, fabricação de materiais porosos, materiais poliméricos, medicamentos e investigação médica, extração mineral, estabilização de combustíveis nucleares, reciclagem, componentes para optofluidica, materiais para uso aeroespacial, electrodeposição, controlo energético, biomecânicos, armazenamento térmico, e actuadores electromecânicos.^{1,5,10-14}

Desde o início deste século, os líquidos iónicos têm-se tornado objecto de intensa investigação, tanto no campo académico como também na indústria.¹⁵ Por outro lado, as preocupações ambientais com o uso combustíveis fósseis assim como os receios com a segurança do fornecimento de energia têm instigado a um aumento urgente e estratégico do desenvolvimento de fontes renováveis.¹⁶

A novidade dos LIs como produto amigo do ambiente abriu novas fronteiras no campo do armazenamento de energia electroquímica (AEE).^{3,17} Além disso, a possibilidade de reciclabilidade frequentemente compensa o custo associado aos LIs.

O aumento da produção, armazenamento e distribuição da energia, faz das fontes renováveis, como a solar ou a eólica, críticas para atingir as metas energéticas futuras.¹⁶

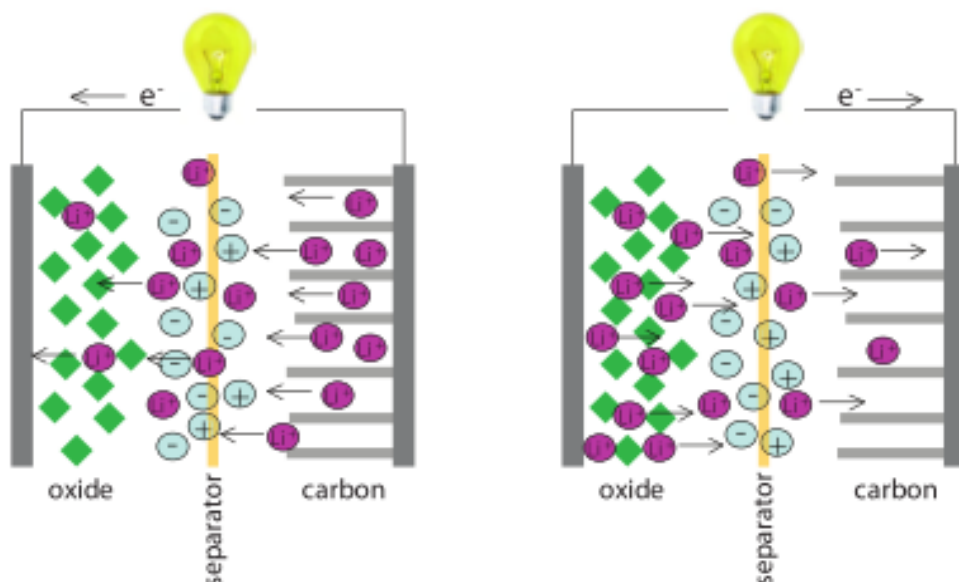


Figura 3 – Bateria de íons Lítio usando LI como electrólito mostrando o fluxo de electrões e o movimento dos íons de lítio durante descarga (à esquerda) e carga (à direita). (Trabalho do Governo EUA – não sujeito a direitos de autor).¹⁷

No entanto, estas fontes renováveis de energia intermitentes precisam de dispositivos de AEE eficientes. Baterias recarregáveis (secundárias), que usam reações electroquímicas para armazenamento de energia são usadas geralmente em pequena e média escalas. As baterias de íons de lítio dominam actualmente o mercado para dispositivos electrónicos e estão rapidamente a entrar no segmento de armazenamento no transporte de energia na rede. Por isso, as tecnologias modernas precisam de muito maiores quantidades de energia que seja armazenada com uma alta densidade energética mas de forma mais rápida e económica. Na figura 3, é possível observar um exemplo de

um dispositivo de armazenamento de energia (condensador) com LIs.^{16,17} Os condensadores electroquímicos podem ser carregados em minutos, se não em segundos, assegurando o rápido armazenamento de energia, mas armazenando menos energia em comparação com as baterias.¹⁶

O desenvolvimento de sistemas de AEE é necessário para que a sua densidade energética e potência de armazenamento aumentem, e se tornem assim competitivos quando comparados com os combustíveis fósseis.¹⁶

As limitações dos dispositivos actuais de AEE expõem lacunas fundamentais na nossa compreensão dos processos a nível molecular e atómico que governam a sua operação, performance e falha.¹⁶ A descoberta e aplicação de novos materiais que oferecem melhorias significativas na forma como a energia é produzida, armazenada e entregue é assim, da maior importância.³

Como observado pela abundância de publicações, tanto experimentais como teóricas, sobre armazenamento de energia, os LIs abrangem um largo espectro de utilizações, servindo como electrólitos no armazenamento de energia (por exemplo, baterias, supercondensadores, membranas de electrólito para células de combustível), mas também como aditivos ou plastizantes em electrólitos de gel polimérico, e dispositivos de conversão (células solares e células de combustível).^{3,12,18}

A aplicação de LIs em conjunto com sais electroquimicamente activos tem sido usada extensivamente para melhorar a performance, especialmente a ionicidade e a aplicação fundamental como electrólitos em baterias. Em particular nos electrólitos para baterias de íão lítio, as preocupações são com a lenta mobilidade do Li^+ e consequentemente, com a baixa condutividade. Deste modo, torna-se necessária a adição de uma elevada quantidade de sal de lítio para que os LIs possam ser utilizados em dispositivos electroquímicos, sendo geralmente esperada uma grande viscosidade e consequentemente uma baixa condutividade.^{6,18,19}

Existem duas teorias quanto ao transporte do íão Li^+ : o mecanismo estrutural e o veicular. No mecanismo estrutural os íões Li^+ movem-se por permuta da sua esfera de coordenação, enquanto que no veicular dá-se o deslocamento do Li^+ juntamente com a sua esfera de solvatação.¹⁸

Embora os electrólitos sejam geralmente constituídos por três componentes (solvente, electrólito de suporte e espécies electroactivas), no caso dos LIs, eles podem ser utilizados como único componente (à exceção das baterias de lítio, porque nenhum LI

com um cátion de Li é conhecido).²⁰ A bis(trifluorometil)sulfonil-imida de lítio (Li[TFSI]), é um sal de lítio bastante utilizado em electrólitos, que tem sido estudado por dinâmica molecular.^{18,19,21–24} Por vezes, a presença de compostos orgânicos, como o caso da ureia, enfraquece a ligação entre o Li⁺ e o anião [TFSI].¹⁹

A utilização de LIs como electrólitos tem sido até agora limitada pela sua elevada viscosidade e pela mobilidade relativamente baixa dos iões nestes materiais. Como tal, a melhoria das propriedades de transporte em electrólitos à base de LIs é de extrema importância.

Recentemente, devido a dificuldade em compreender as características dos LIs, visto que não dependem apenas das ligações iónicas, mas também de distribuições de carga pouco usuais entre iões, começaram-se a estudar os cristais líquidos iónicos (CLIs), nos quais as orientações iónicas poderão ser mais fáceis de compreender.²⁰ Como a condutividade destes é geralmente menor, mas as suas distribuições de carga são melhor compreendidas, o estudo de misturas LIs e CLIs torna-se assim ainda mais importante.^{25–}

27

1.2 Ressonância Magnética Nuclear – uma espectroscopia de caracterização estrutural e dinâmica

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), é uma técnica que permite não só a caracterização estrutural ao nível atómico, mas também o estudo das propriedades dinâmicas dos materiais, utilizando radiação cujas frequências estão na região das radiofrequências (RF), segundo a condição de Bohr:

$$|\Delta E| = h\nu$$

onde $|\Delta E|$ é o módulo da energia entre estados, h é a constante de Plank e ν é a frequência em estudo.

A absorção de energia a essas frequências faz com que ocorram transições entre estados de spin.^{28–30}

O spin é uma propriedade nuclear que expressa o momento angular do núcleo do átomo em estudo através do seu número quântico, ou seja, o seu comportamento orientacional, que está relacionado com o momento magnético nuclear, μ .^{31,32}

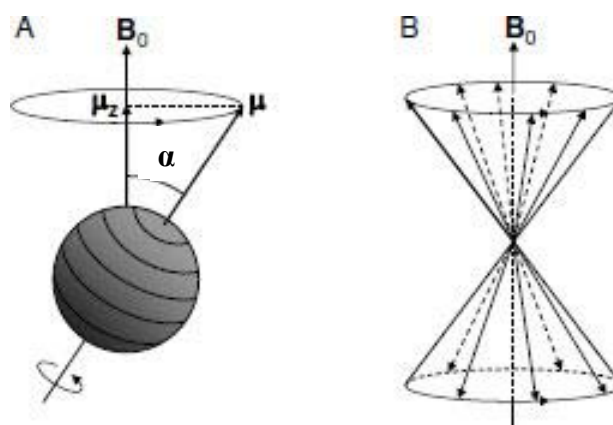


Figura 4 – O momento magnético nuclear, μ , está relacionado com o seu comportamento orientacional. (Adaptado).³²

Quando o material está na presença de um campo magnético, este exerce um torque no spin o que resulta num percurso circular à volta do campo aplicado, a que chamamos precessão ou frequência de Larmor:

$$\omega = -\gamma B_0$$

Onde ω é a frequência de Larmor, γ é a razão giromagnética e B_0 é o campo magnético aplicado. Na presença de um campo magnético, os momentos magnéticos microscópicos alinham-se num número discreto de orientações, uma vez que os estados de energia envolvidos são quantificados, como se pode observar na figura 5 relativamente a um núcleo com spin $1/2$.³²

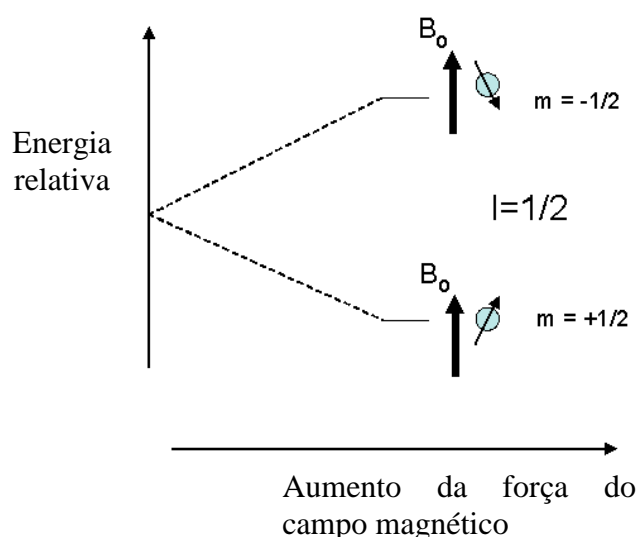


Figura 5 – Zeeman *Splitting* do núcleo com spin $1/2$. (Adaptado).³²

Considerando ainda um núcleo com spin $1/2$, a orientação paralela ao campo aplicado (α) possui energia inferior à orientação anti-paralela (β), então no equilíbrio haverá um excesso de núcleos no estado α como definido pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{\Delta E/k_B T}$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e N_{α}/N_{β} é o quociente de populações associadas a um estado um estado de spin $1/2$.

1.3 Relaxometria por RMN

A relaxação é o mecanismo pelo qual magnetização retorna ao estado de equilíbrio.

A relaxação pode ser categorizada como transversal ou longitudinal, dependendo do mecanismo de retorno ao equilíbrio termodinâmico.³³ A relaxação longitudinal T_1 é também conhecida por relaxação spin-rede e corresponde ao processo de reestabelecimento da distribuição normal Gaussiana de estados de spin α e β no campo magnético. Pode ocorrer por anisotropia do desvio químico, interações dipolo-dipolo, interações paramagnéticas e por acoplamento escalar.³³

$$M_z = M_0(1 - e^{-\tau/T_1})$$

Onde M_z é a magnetização induzida no material na direcção do campo magnético aplicado, M_0 é a magnetização no equilíbrio térmico.

A relaxação transversal T_2 é também conhecida por relaxação spin-spin e é causada pela agitação molecular (tumbling) e por troca química.³³

$$M_{xy} = M_0(1 - e^{-\tau/T_2})$$

Onde M_{xy} é a magnetização induzida no material na direcção perpendicular ao campo magnético aplicado.

A aplicação de um campo magnético na amostra faz gerar campos magnéticos locais com dependência temporal gerados devido ao movimento das moléculas (vibração, rotação, difusão, etc.). O tempo em que ocorrem as colisões, associações moleculares e outros movimentos aleatórios experienciados por cada molécula é caracterizado pelo tempo de correlação rotacional, τ_c , que é o tempo médio para que a molécula rode um radiano (figura 6). Tempos de correlação curtos correspondem a um *tumbling* rápido e vice-versa.³²

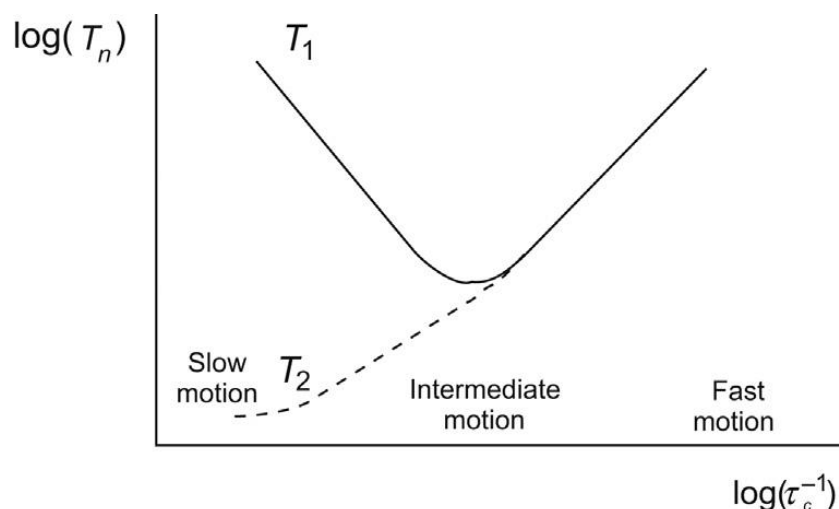


Figura 6 – Variação dos tempos de relaxação com o tempo de correlação rotacional(adaptado).³²

A taxa de relaxação é assim governada pelo ambiente físico vizinho do núcleo e pelo movimento molecular e, por isso, os seus mecanismos variam conforme o ambiente local experimentado pelos núcleos.^{32,33} Existem quatro principais mecanismos que surgem quando as transições de spin ocorrem pela aplicação de um campo magnético: mecanismos dipolo-dipolo, anisotropia do desvio químico, quadupolar e de rotação de spin.³²

1.4 Difusiometria NMR

A difusão translacional é uma importante forma de transporte para moléculas. A auto-difusão é o movimento translacional aleatório das partículas num fluido, como resultado da sua energia cinética.³³

O coeficiente de difusão D é dependente de vários factores, nomeadamente o raio hidrodinâmico da molécula r representa o raio de uma esfera com propriedades hidrodinâmicas equivalentes à partícula de interesse, as quais são descritas pela equação de Stokes-Einstein:³²⁻³⁵

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Onde D é o coeficiente de difusão, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade da solução com baixo número de Reynolds.^{32,33,35}

A equação de Stokes-Einstein descreve a relação entre tamanho da molécula e o seu coeficiente de difusão. O coeficiente de difusão é assim inversamente relacionado com o tamanho, mas não toma em conta a diferença em forma de várias moléculas.³³

A auto-difusão juntamente com as outras propriedades em *bulk*, como a viscosidade, a densidade e a condutividade eléctrica, permitem uma compreensão mais completa do transporte molecular em LI.⁶

O valor de D é encontrado ao ajustar a atenuação observada com a equação de Stejskal-Tanner:

$$S = S_0 e^{-D\gamma^2 l d^2 G^2 \left(\Delta - \frac{ld}{3}\right)}$$

Onde S é a amplitude de sinal, S_0 é o sinal na ausência de difusão, ld é a duração do pulso de gradiente, γ é a razão giromagnética, G é a amplitude de gradiente e Δ é o tempo de difusão efectiva.

A difusão, em particular no domínio da electroquímica, onde a escala de tempo do RMN por vezes é lenta, tem entre outras aplicações, como o estudo das taxas de permuta química.³⁶

2 - Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Os estudos de RMN foram realizados utilizando cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [C₄MIM]Cl (>99 % pureza) e cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio [C₁₂MIM]Cl (>98 % pureza), ambos adquiridos à *IoLiTec*. O dimetilsulfóxido DMSO-*d*₆ com TMS (>99.80 % pureza) foi adquirido à *Euriso-top*. A bis(trifluorometil)sulfonilimida de lítio Li[TFSI] (>99.95% pureza) foi adquirida à *Sigma-Aldrich*.

Os LIs estudados foram secos sob vácuo, a 40 °C, durante 48 horas previamente à sua utilização.

2.2 Medidas de RMN

As medidas em RMN foram efectuadas utilizando um espectrómetro Bruker AVANCE III 300 operando a 300 MHz para ¹H, 77.07 MHz para ¹³C e 119.131 MHz para ⁷Li.

O processamento dos dados de RMN foi feito utilizando o *software* da Bruker - Topspin 3.2.

As amostras foram analisadas por RMN nas condições da tabela 1. As amostras com misturas de LIs foram previamente aquecidas a 353 K durante o tempo necessário para ficarem homogêneas por forma a garantir o seu equilíbrio.

As medidas dos tempos de relaxação longitudinal (*T*₁) e transversal (*T*₂) de cada amostra foram efectuadas através das sequências de pulso *inversion-recovery* e *Carr-Purcell-Meiboom-Gill*, respectivamente, tendo sido utilizada a sonda de líquidos de 5 mm ¹³C/¹H/²H, com temperatura variável de 313 a 343 K, e tempo de estabilização de 5 minutos e um tempo de recuperação de 15.0 s para ambos os tempos de relaxação. As análises foram adquiradas em triplicado para a *T*₁ regio-específica, sendo que os valores médios encontram-se nas tabelas A.4 a A.6. Os resultados dos estudos de relaxação encontram-se na tabelas de A.1 a A.9, em anexo.

Os estudos de difusão foram realizados utilizando uma sonda de difusão Diff30 (60A - 1700 G/cm) com *inserts* de ^1H e $^1\text{H}/^7\text{Li}$. Os resultados dos estudos de difusão encontram-se na tabela A.10 até A.12.

Alguns dos estudos de $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{Cl}]$ em $\text{DMSO-}d_6$ com TMS como referência interna foram efetuados utilizando um espectrómetro Bruker AVANCE III 400 operando a 400.0 MHz para ^1H , 100.6 MHz para ^{13}C equipado com uma sonda BBO, com um valor máximo de gradiente de 53 G/cm.

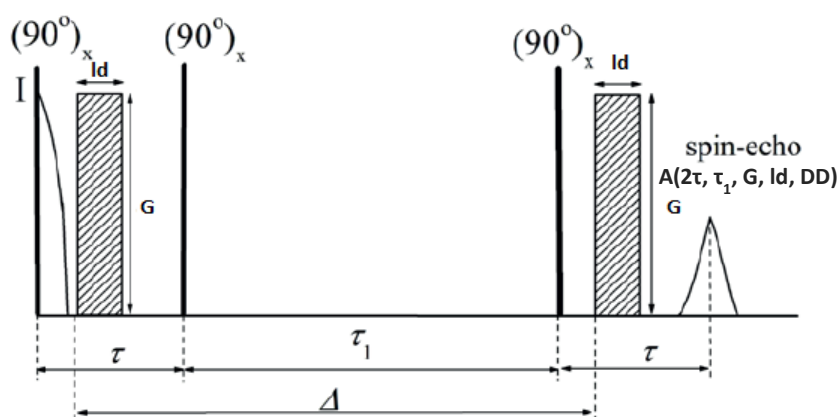


Figura 7 – Sequência de pulso ste. (Adaptado).³⁷

As medidas de difusão por RMN foram realizadas utilizando a sequência de pulso *stimulated echo* (ste) (figura 7) usando a sonda Diff30 (Bruker) com *Pulsed-Field-Gradient* (PFG). Para a aquisição dos espectros foram obtidos entre 16 k e 64 k pontos, acumulando entre 16 a 32 transientes, utilizando uma duração de pulso de gradiente de campo magnético (δ) entre 2.5 e 10 ms e um tempo de difusão (Δ) entre 20 e 1000 ms. Utilizou-se um tempo de recuperação de 200 μs (τ_1). O gradiente de pulso em forma de seno foi incrementado lineamente de 5 % do valor máximo até ao valor máximo do gradiente. Foram efetuados períodos de estabilização de 5 minutos entre medidas e um tempo de recuperação de 2.7 s.

Tabela 1 - Lista de amostras e condições efetuadas

([C ₁₂ MIM] _x [C ₄ MIM] _{1-x} Cl) _{1-y} (Li[TFSI]) _y	X ^a	Y ^b	Variação Temperatura (K)	
			Difusão	Relaxação
1	1.00	0.00	323, 328, 333, 338	-
2	0.60	0.00	298, 313, 328	313-341
3	0.50	0.00	298, 313, 328	303-333
4	0.44	0.00	298, 313, 328	-
5	0.38	0.00	298, 313, 328	-
6	0.25	0.00	298, 313, 328	-
7	0.00	0.00	298, 313	303-333
8	0.25	0.11	298, 318, 338	-
9	0.50	0.11	298, 318, 338	-
10	0.60	0.11	-	-
11	0.75	0.11	-	-
12	0.00	0.11	298, 318, 338	-
13	1.00 ^{c)}	0.00	298, 308	-

a)% mol/mol; b)% p/p; c) Solução 153 Mm em DMSO-*d*₆.

2.3 Medidas por Espectroscopia de impedância eléctrica (EIE)

As medidas de condutividade foram feitas usando o analisador de impedância ALPHA-N do Novocontrol Technologies GmbH, a uma temperatura de 25 °C, num intervalo de frequências de 10⁻² a 10⁶, com uma capacidade geométrica do material (C₀) de 13.91 pC. Foram preparadas 6 amostras – três misturas de [C₁₂MIM]Cl e [C₄MIM]Cl nas proporções de 75-25, 50-50 e 25-75 (%mol/mol), respectivamente, e três misturas idênticas às anteriores, contendo adicionalmente 11 % em massa de Li[TFSI]. Os resultados estão colocados na tabela A.13.

As amostras foram analisadas em EIE nas condições da tabela 2 e homogeneizadas como no caso das amostras para RMN.

Tabela 2 - Amostras analisadas por EIE

$([C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl)_{1-y}(Li[TFSl])_y$	X ^a	Y ^b
14	0.25	0.00
15	0.50	0.00
16	0.75	0.00
17	0.25	0.11
18	0.50	0.11
19	0.75	0.11

a)% mol/mol; b)% p/p.

Uma gota de cada mistura foi colocada individualmente entre dois elétrodos de aço (diâmetro 10 mm) de um condensador de pratos paralelos BDS 1200, com dois espaçadores de 50 µm de espessura, a uma temperatura de 298 K (25 °C).

2.4 Imagens por microscopia óptica de luz polarizada(POM)

As fotografias de microscopia óptica foram tiradas por um microscópio de luz polarizada Olympus (modelo BH) equipado com uma câmera fotográfica (Olympus model Camedia C5060), durante um varrimento de temperaturas cujo intervalo de temperaturas era de 303 K até 423 K (30 °C até 150 °C), a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, com um tempo de exposição de 66.67 ms.

Foram preparadas 2 amostras - uma mistura equimolar de $[C_{12}MIM]Cl$ e $[C_4MIM]Cl$, e uma amostra de $[C_{12}MIM]Cl$ *neat*.

3 - Discussão e Resultados

3.1 Estrutura química e propriedades físico-químicas

A estrutura química dos LIs - $[C_{12}MIM]Cl$ e de $[C_4MIM]Cl$ - com a respectiva numeração e do sal de lítio - $Li[TFSI]$ são apresentada abaixo na figura 8.

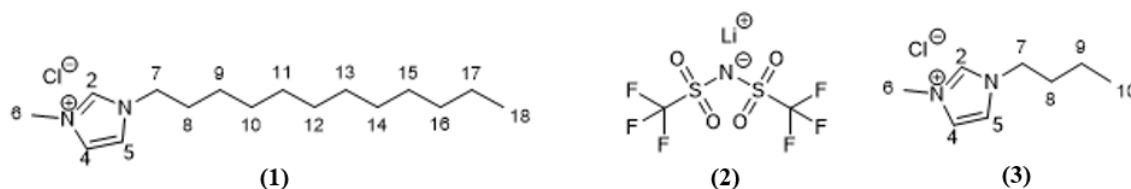


Figura 8 - Estruturas químicas de $[C_{12}MIM]Cl$ (1), $Li[TFSI]$ (2) e $[C_4MIM]Cl$ (3).

Na tabela 3, encontra-se os valores dos comprimentos moleculares com recurso ao programa *Chem3D*[®] (versão 17.0.0.206) da PerkinElmer Informatics.

Tabela 3 - tabela dos comprimentos moleculares

Amostras	Comprimento molecular (Å)
$[C_4MIM]Cl$	11.8
$[C_{12}MIM]Cl$	17.7

Nas figuras 9 e 10 encontram-se os espectros de RMN de 1H obtidos para os dois LIs $[C_{12}MIM]Cl$ e $[C_4MIM]Cl$, componentes das misturas obtidas para este trabalho.

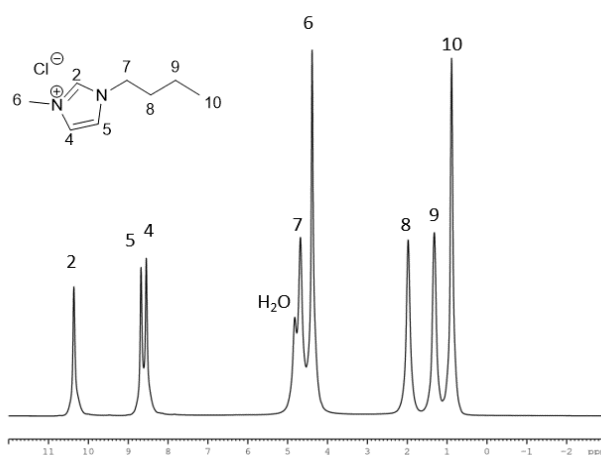


Figura 9- Espectro de 1H RMN de $[C_4MIM]Cl$ e respectiva atribuição.

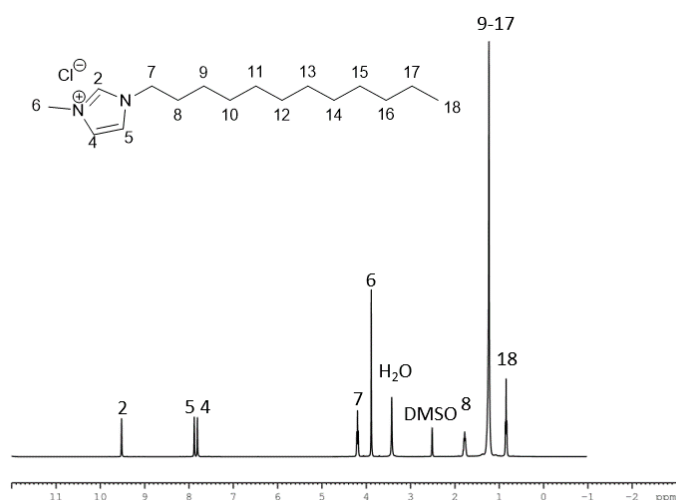


Figura 10 - Espectro de ^1H RMN de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Cl}$ em solução de $\text{DMSO-}d_6$ e respectiva atribuição.

3.2 Observação microscópica das amostras

Analisando as imagens de POM observa-se que o $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Cl}$ faz uma transição de fase sólida (S) para a fase líquida cristalina (LC) a 317 K (44 °C) e uma transição da fase LC para estado isotrópico (I) a 398 K (125 °C), tal como referido na literatura.³⁸

A fase esmética homeotrópica com estruturas cónicas focais originadas com base na estrutura lamelar é comumente obtida para quatro tipos de CLIs (os sais de amónio, fosfónio, imidazólio e piridínio) em particular para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Cl}$. Assim que o sal é aquecido entre as duas lamelas, o monodomínio é frustrado e uma textura *fan-like* é observada (figura 11). As zonas homeotrópicas escuras são provocadas pelos mesógenos calamíticos que se encontram alinhados paralelamente com a fonte de luz.^{39–41}

Com o aquecimento, as estruturas bifringentes demoram mais a desaparecer quando associadas às bolhas de ar observadas nos limites do líquido.

A amostra de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$ constata a possibilidade de existirem algumas zonas da amostra a apresentar fase LC para misturas de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Cl}$ e $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$ uma vez que esta apresenta carácter LC a 403 K (130 °C). O fragmento de fase LC é tão pequeno que não se consegue ter uma ideia da textura no entanto pensamos que se trata de uma estrutura *fan-like* (figura 12).

Comprova-se que as misturas $[C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl$ podem ter caracter não só termotrópico mas também liotrópico.

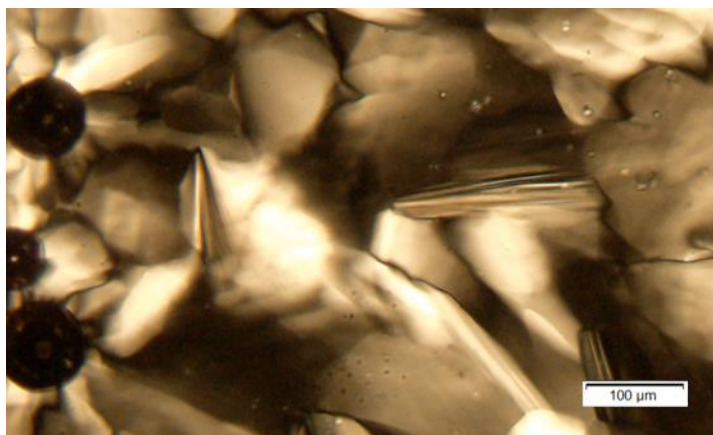


Figura 11 - Imagem por POM para amostra com $[C_{12}MIM]Cl$, a $T = 398\text{ K}$ (125°C), com uma taxa de arrefecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

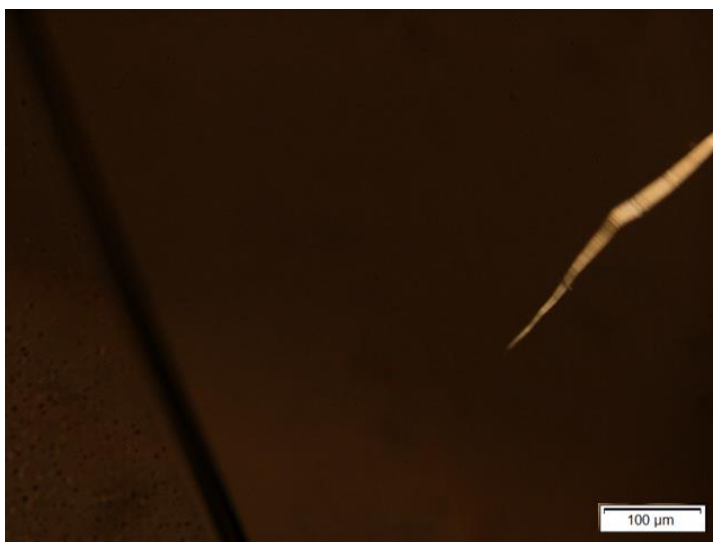


Figura 12 - Imagem por POM para mistura $[C_{12}MIM]_{0.5}[C_4MIM]_{0.5}Cl$, a $T=403\text{ K}$ (130°C), com uma taxa de arrefecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Dupont estabeleceu na sua revisão que os LIs baseados em imidazólio poderão ser considerados estruturas poliméricas supramoleculares devido a sua natureza fortemente dependente das pontes de hidrogénio. Através de estudos de dinâmica molecular (DM) com LIs derivados de imidazólio ($C_nMIM[NO_3]$) em que $6 < n < 22$) observou-se a segregação das cadeias laterais. No entanto, já ao estudar $[C_{12}MIM]X$ ($X=Cl, Br$) para Klimavicious *et al.*, não foi possível comprovar a formação de estruturas mesoscópicas de vida longa ($>10^{-8}\text{ s}$) ou heterogêneas, muito embora essas possam existir em ambiente

aquoso ao formarem micelas e mesofases, como demonstrado, por exemplo, pelos estudos de DM de Remsing *et al.* efectuados com [C₄MIM]Cl em soluções aquosas, ou de Zhao *et al.* para misturas de [C_nMIM]Br (n=4, 6, 8, 10, 12) em soluções aquosas, por exemplo. A existência de uma nano-estrutura em LIs derivados de 1-alkil-metilimidazólio foi experimentalmente evidenciada por *small angle X-ray scattering* (SAXS) e *wide angle X-ray scattering* (WAXS). A nano-estrutura consiste na segregação de cadeias alifáticas em nano domínios não polares onde os grupos aromáticos juntamente com os aniões formam domínios polares ao que é chamado uma rede iónica. Esta nano estrutura foi prevista para cadeias alifáticas maiores que o butilo ou seja n=4 e foi mais recentemente provado para n=6.⁴²⁻⁴⁸

Os estudos de relaxação em LIs revelam características semelhantes às soluções e líquidos moleculares, no entanto devido a possuírem uma maior ordem interna e interações fortes, possuem tempos de relaxação estruturais curtos o que se reflete no alargamento dos sinais obtidos. A mobilidade molecular dos LIs depende da sua estrutura, interações moleculares e estado de agregação (puro ou em mistura). Esta dinâmica pode ser estudada através de medidas de relaxação ou experiências de *Pulsed Field Gradient Spin-Echo* (PFGSE). Os dois métodos referem-se a comportamentos em escalas de tempo muito diferentes: os métodos de relaxação são sensíveis a comportamentos rápidos (dos pico aos nanosegundos), na escala de tempo das correlações reorientacionais dos núcleos, enquanto que os comportamentos obtidos por medidas de PFGSE são medidos num regime de milisegundos a segundos (na escala de tempo da difusão translacional).⁸ A relaxação será abordada nesta secção, enquanto que o estudo de difusão será apresentado na secção seguinte.

No presente estudo, a relaxação longitudinal T_1 e a relaxação transversal T_2 foram medidas por espectroscopia de RMN. A relaxação, como já foi referido anteriormente, é sensível a diversos factores como os efeitos electrónicos, a mobilidade e as interações intermoleculares. As flutuações de campo magnético são a maior causa de relaxação de spin nuclear. A associação localizada de spins nucleares pode aumentar as taxas de relaxação, como tal pode ser uma evidência de interações localizadas. Além da reorientação molecular existem vários modos de movimento interno, como rotações em torno de grupos metilo ou movimento segmentais das cadeias alifáticas que influenciam as interações dipolo-dipolo e consequentemente a relaxação spin-rede.⁴⁹

A taxa de relaxação R_1 é proporcional a τ_c na região onde $\omega\tau_c \ll 1$ (condição de *extreme narrowing*) e é proporcional a $1/\tau_c$ na região onde $\omega\tau_c \gg 1$.⁵⁰ Para estudar essa dicotomia é estudada a razão T_1/T_2 que pode ser aplicada para dois casos principais: para cada ambiente químico de ^1H ou para estudar um tempo médio dos ^1H para o total.^{43,51-53}

Gordon *et al.*, ao estudar $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$ com experiências de variação de temperatura (VT) em RMN, demonstra que o rácio T_1/T_2 perto do ponto de fusão de uma amostra pode ser bastante informativo - um valor elevado resulta de uma interação residual forte enquanto que um valor igual à unidade indica um líquido isotrópico. Valores próximos da unidade são típicos de líquidos viscosos. Uma média de T_1/T_2 de 2.93 foi observada para $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$, portanto os valores encontrados não são suficientemente altos para sugerir ordem no estado líquido.⁵² Shimizu *et al.*, ao estudar bis(fluorossulfonil)imida de 1-butil-1-metilpiperidínio ($[\text{Pip}_{1,4}]^+[\text{TFSI}]^-$) por relaxação de ^1H , utiliza também esta razão para observar que, se os valores de T_1 e T_2 mudam descontinuamente para uma determinada temperatura, existe uma mudança de fase.⁵⁰

Neste trabalho, foram estudados os valores de R_1 e R_2 médios para cada amostra de LI a várias temperaturas. Também foram analisados os valores de R_1 para cada mistura associados aos vários ambientes químicos que a amostra possui.

3.3 Taxa de relaxação longitudinal (R_1)

A taxa de relaxação longitudinal, ou de spin-rede (R_1) é definida como o inverso do tempo de relaxação longitudinal (T_1). R_1 é particularmente sensível à reorientação do campo magnético e à relaxação dipolar. Ao representar a variação de R_1 com o inverso da temperatura obtém-se a seguinte relação:

$$\ln R_1 = \frac{m}{T} + b$$

Onde m e b são constantes e R_1 é uma constante de velocidade, esta equação - denominada equação de *Arrhenius* dá indicação da dependência entre a cinética de relaxação e a temperatura. Uma correlação linear forte no gráfico de *Arrhenius* corresponde a uma taxa única do(s) processo(s) termicamente activados.

3.3.1 Análise de R_1 global

Na figura 13 encontra-se representada a variação da taxa de relaxação longitudinal (R_1) com o recíproco da temperatura para as amostras de $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$, $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$ e $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.6}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.4}\text{Cl}$.

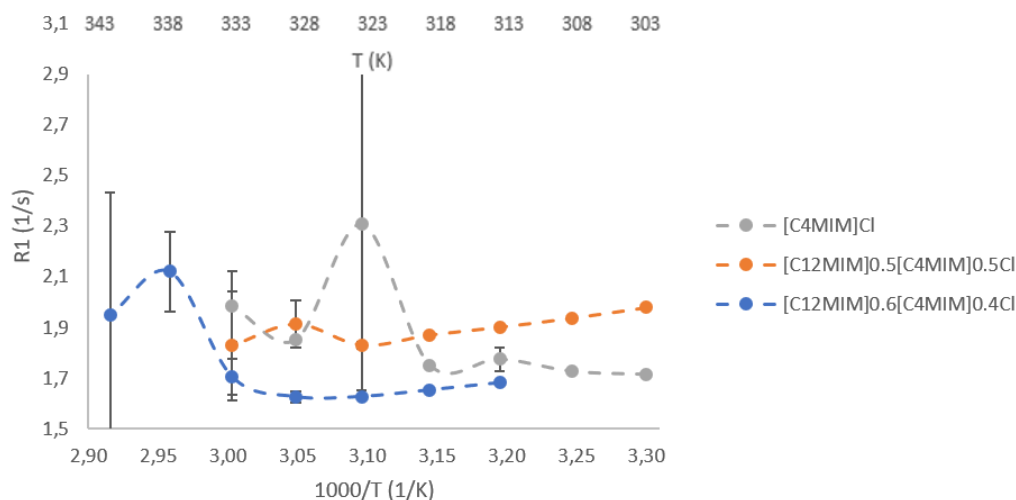


Figura 13 - Gráficos de variação de R_1 global de ^1H -RMN em função do inverso da temperatura.

A variação da temperatura nestas amostras provoca uma variação da viscosidade, com consequente variação da mobilidade molecular, que se reflete ao nível da taxa de relaxação respectiva. De um modo geral, será de esperar que um aumento de temperatura provoque uma diminuição da viscosidade e consequente aumento da mobilidade, que se traduzirá numa taxa de relaxação longitudinal máxima, voltando depois a diminuir. Observando o comportamento das várias amostras, exceptuando o máximo observado para $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$ a 323 K, que apresenta um erro associado bastante elevado, encontramos uma tendência semelhante tanto para $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$ como para $[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.6}[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.4}\text{Cl}$, ou seja valores de R_1 inferiores para temperaturas próximas da temperatura ambiente. No entanto a amostra $[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$ apresenta um comportamento distinto na gama de temperaturas estudada. Neste último caso, próximo da temperatura ambiente, observamos valores de R_1 superiores. A mistura de $[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$ apresenta um comportamento compatível com a existência de uma maior viscosidade, uma menor mobilidade molecular. Com o objectivo de esclarecer as tendências observadas, analisaram-se as taxas de relaxação longitudinal locais, de modo a estimar a mobilidade de grupos moleculares separados com maior detalhe.

3.3.2 Análise de R_1 local

Na figura 14 encontra-se representada a variação da taxa de relaxação longitudinal (R_1) local com o recíproco da temperatura para a amostras de $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$.

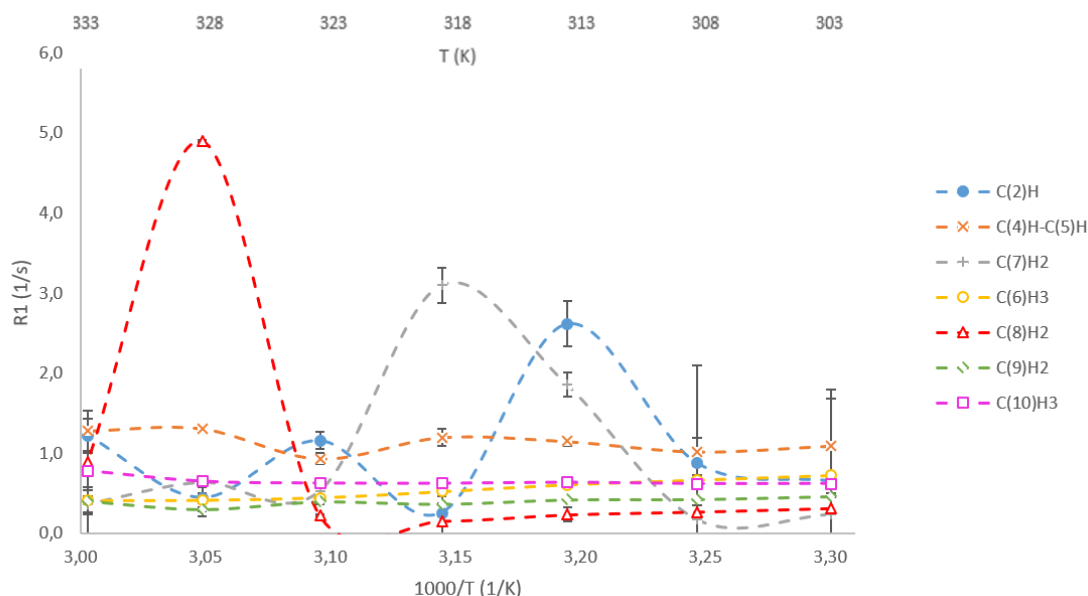


Figura 14 - Gráfico de variação de R_1 local de ^1H -RMN em função do inverso da temperatura para a amostra de $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$.

Analisando a figura, observa-se que os valores de R_1 em todos os ambientes químicos de ^1H apresentam correlações lineares termicamente dependentes à exceção de $\text{C}(2)\text{H}$, $\text{C}(7)\text{H}_2$ e $\text{C}(8)\text{H}_2$. Podemos então concluir que, salvo estas exceções, nos vários núcleos domina um mecanismo de relaxação dipolar através das ligações, tal como observado por Allen *et al.*, em LIs derivados de bis(trifluorometanossulfonil)imida.⁴⁹

O comportamento observado em $\text{C}(7)\text{H}_2$ e $\text{C}(8)\text{H}_2$ poderá ser um indício de que as moléculas de $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$ estarão a adoptar conformações em que estes núcleos têm uma menor mobilidade, uma ordem local, às temperaturas em que encontramos máximos de R_1 , ou seja 318 e 328 K. Embora o comprimento da cadeia lateral em C4 seja relativamente pequeno, poderá acontecer embora de um modo menos estável, aquilo que se encontra referenciado para cadeias mais longas como C8, em que foi detectado o desaparecimento da alternância polar-apolar ao nível atômico numa conformação resultante do enrolamento do catião de imidazólio numa espécie de “escorpião”. Este modelo conformacional já foi também detectado para outras moléculas como o nitrato de

etilamônio. Clough *et al.* denominam este comportamento como o “braço carregado”, sendo que o maior tamanho de cauda está relacionado com o deslocamento do centro de massa e consequentemente, ao manter o mesmo centro de carga, o raio efectivo do catião poderá diminuir.^{54–60}

Na figura 15 encontra-se representada a variação da taxa de relaxação longitudinal (R_1) local com o recíproco da temperatura para a amostra de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$.

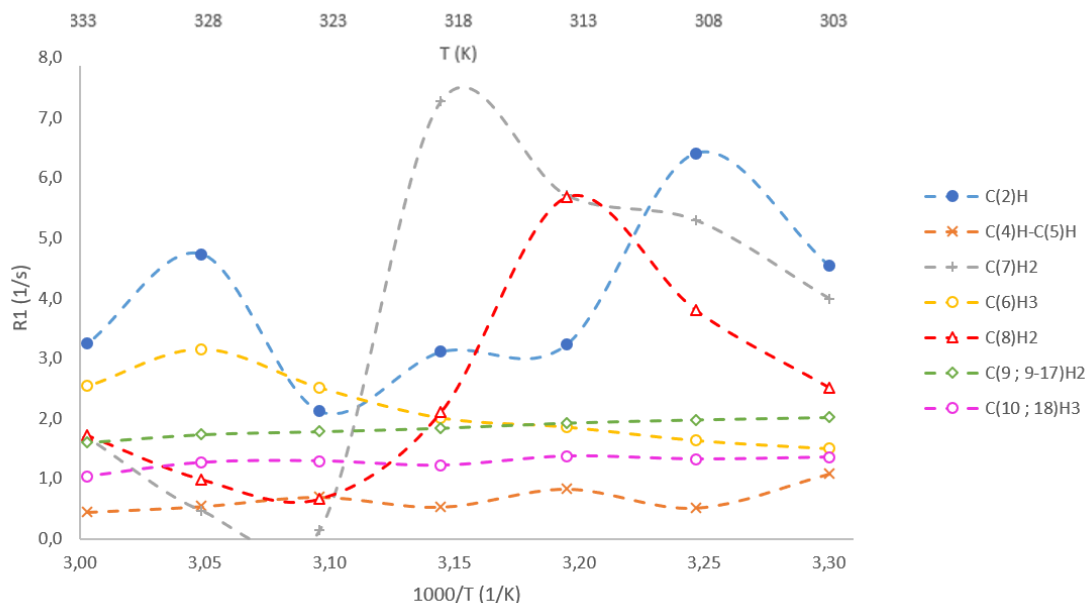


Figura 15 - Gráfico de variação de R_1 local de ^1H -RMN para a amostra de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$.

Neste caso podemos observar que há uma menor linearidade do que na amostra analisada anteriormente. Na amostra $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$ além das exceções encontradas anteriormente, ou seja $\text{C}(2)\text{H}$, $\text{C}(7)\text{H}_2$ e $\text{C}(8)\text{H}_2$, observa-se que também $\text{C}(6)\text{H}_3$ se desvia da linearidade. No presente trabalho, espera-se que a utilização de misturas de LIs possa modelar as propriedades do material resultante. Embora Rebelo *et al.* tenham observado em estudos de DM que as distâncias catião-catião e catião-anião em misturas $[\text{C}_2\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_6\text{MIM}]_{0.5}[\text{TFSI}]$ não apresentam grandes desvios entre os compostos em mistura e os puros,⁶¹ Russina *et al.* obtêm por *small-wide angle X-ray scattering* (S-WAXS) grandes diferenças nos tamanhos esperados para os picos característicos de $[\text{C}_6\text{MIM}]_{x-1}[\text{C}_{10}\text{MIM}]_x\text{Cl}$ nas várias proporções.⁶² Nas misturas de LIs com diferentes catiões de imidazólio podem obter-se interações cruzadas, ou seja, alterar distâncias catião-anião e anião-anião mas sem alterar distâncias catião-catião. No

presente trabalho, na amostra $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$, o desvio da linearidade de alguns núcleos poderá ter origem nas interações de *van der Waals* como causa secundária de relaxação, devido à presença de caudas alifáticas maiores, neste caso o $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$.
49,61,62

Na figura 16 encontra-se representada a variação da taxa de relaxação longitudinal (R_1) local com o recíproco da temperatura para a amostra de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.6}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.4}\text{Cl}$. Esta amostra apresenta mais correlações termicamente dependentes não lineares em relação à amostra $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$, uma vez que $\text{C}(4,5)\text{H}$, núcleos do domínio polar, também são não lineares.

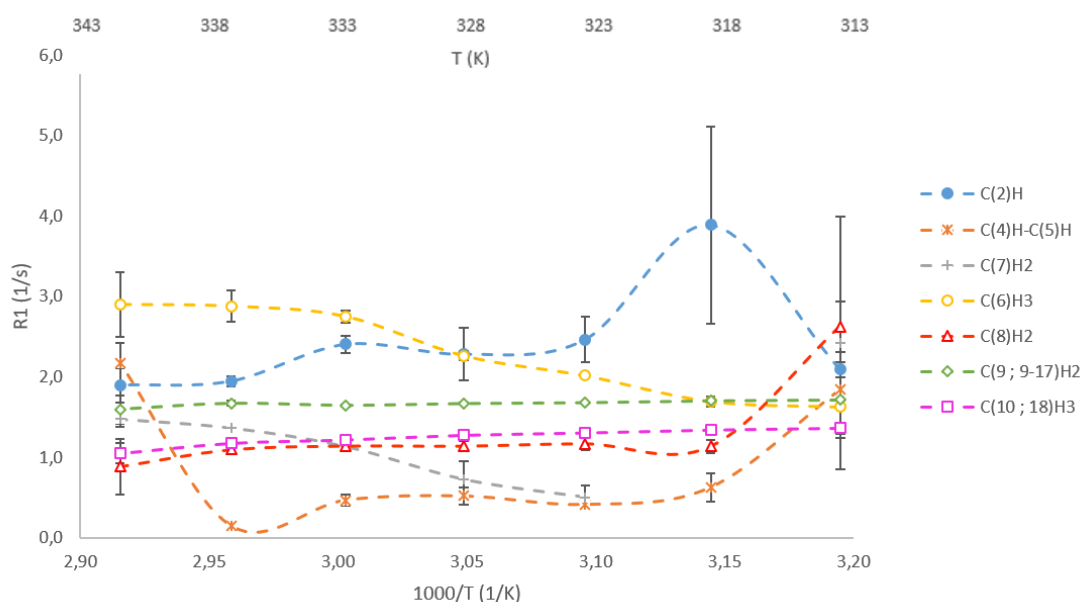


Figura 16 - Gráfico de variação de R_1 local de ^1H -RMN para a amostra de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.6}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.4}\text{Cl}$.

O comportamento dos núcleos $\text{C}(4,5)\text{H}$ em relação a $\text{C}(2)\text{H}$ é interessante porque apresenta uma tendência inversa de 313 K para 318 K. Este comportamento poderá estar relacionado com um mecanismo de permuta de local do anião Cl^- em que a 318 K esteja mais localizado próximo do próton mais ácido e para temperaturas mais elevadas se encontre mais disperso no anel entre os núcleos aromáticos $\text{C}(4,5)\text{H}$ e $\text{C}(2)\text{H}$. O

comportamento destes núcleos que se encontram na parte mais rígida do catião, indica a possível existência de relaxação através de efeitos de anisotropia de desvio químico.

3.4 Taxa de relaxação transversal (R_2)

A taxa de relaxação transversal ou de spin-spin (R_2) é definida como o inverso do tempo de relaxação transversal (T_2). R_2 representa a velocidade de perda de coerência de fase nos estados de interações spin-spin o que torna a relaxação inter e intramolecular, mas apenas quando as moléculas são flexíveis.

Na figura 17 encontra-se representada a variação da taxa de relaxação transversal (R_2) com o recíproco da temperatura para a amostra de $[C_4MIM]Cl$. A análise de R_2 para esta amostra revelou um comportamento biexponencial, pelo que se encontra também, representada a variação das populações respectivas. Para esta amostra observa-se a existência de um regime de relaxação mais rápido, que aumenta com o aumento de temperatura e um regime mais lento que se mantém praticamente constante durante a variação de temperatura. A maioria dos núcleos adoptam um comportamento de relaxação mais lento. De modo semelhante ao observado em R_1 , obtem-se um máximo de R_2 a 328 K indicativo de uma maior imobilidade do sistema nesta temperatura.

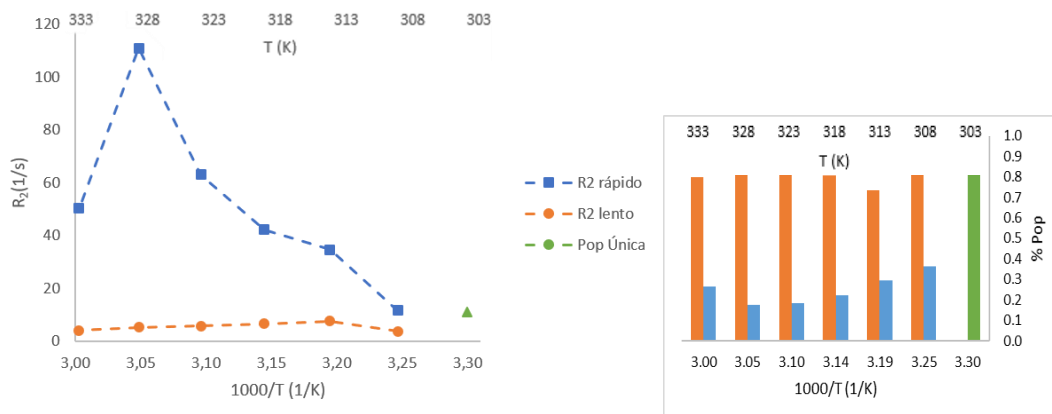


Figura 17 - Gráfico da variação de R_2 em 1H -RMN para a amostra $[C_4MIM]Cl$ e respectivas fracções de população.

Para a amostra $[C_{12}MIM]_{0.5}[C_4MIM]_{0.5}Cl$ (figura 18), existe um máximo local de imobilidade a 323 K, que se infere do máximo obtido em R_2 rápido. Este comportamento em R_2 , mais uma vez coincide com o comportamento em R_1 . No entanto, comparando com o que havia sido observado para a amostra $[C_4MIM]Cl$, ou seja no LI puro, verifica-se uma diminuição da temperatura à qual existe este máximo de imobilidade, sugerindo

que a amostra se poderá organizar de um modo diferente. A presença de cátions com um maior comprimento de cadeia alifática deverá proporcionar um padrão de agregação distinto. É ainda de salientar que comparativamente à amostra de $[C_4MIM]Cl$, observa-se uma menor diferença entre a percentagem relativa das populações para R_2 rápido e lento, sobretudo a temperaturas mais baixas.

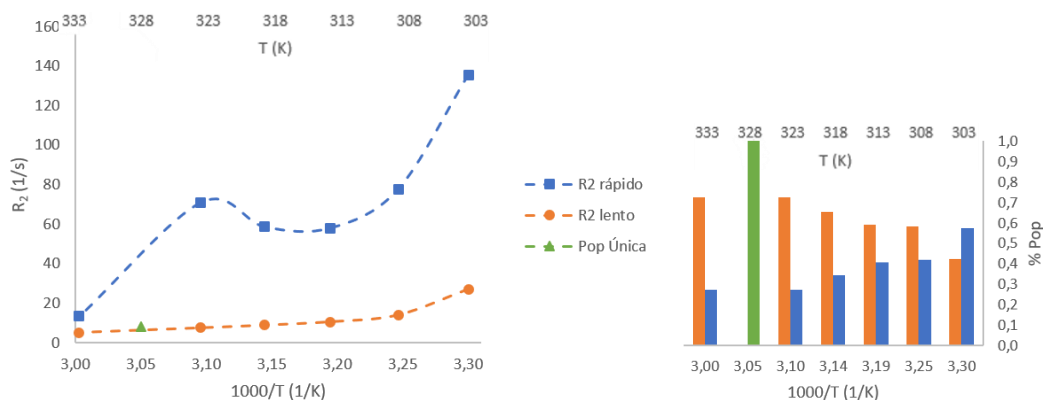


Figura 18 - Gráfico da variação de R_2 em 1H -RMN para a amostra $[C_{12}MIM]_{0.5}[C_4MIM]_{0.5} Cl$ e respectivas fracções de população.

Para a amostra $[C_{12}MIM]_{0.6}[C_4MIM]_{0.4}Cl$ (figura 19), observa-se uma tendência muito semelhante à observada para $[C_{12}MIM]_{0.5}[C_4MIM]_{0.5}Cl$, sendo que as diferenças entre a percentagem relativa das populações de R_2 rápido e lento são ainda menores quando comparados com o comportamento de $[C_4MIM]Cl$. Entre 323 K e 333 K existe uma maior diferença entre as populações relativas, o que pode ser indício de um possível estado de agregação mais estável com a menor concentração de $[C_4MIM]Cl$.

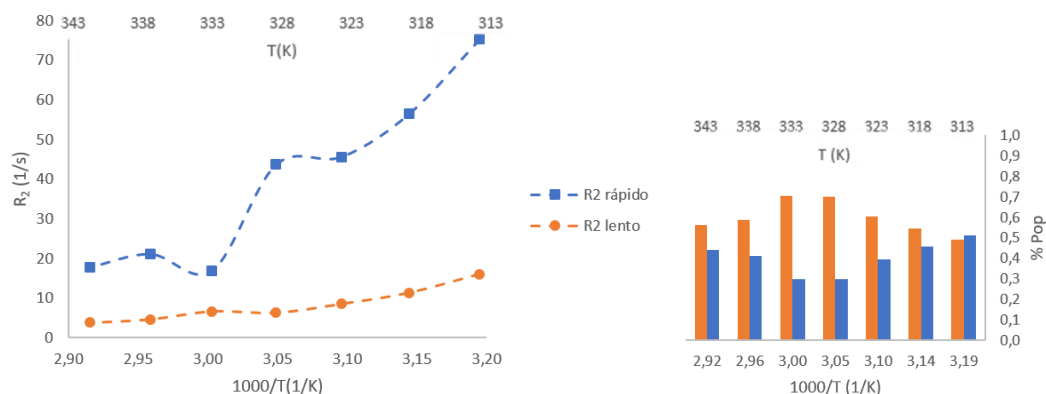


Figura 19 - Gráfico da variação de R_2 em ^1H -RMN comparando-as para a amostra $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.6}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.4}\text{Cl}$ e respectivas frações de população.

Os processos de relaxação observados tanto em T_1 como em T_2 denotam a existência, para além da relaxação dipolar através das ligações, de mecanismos de segunda ordem. Este comportamento verifica-se para $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$ somente ao nível da cadeia alifática, o que indica a presença de interações de *van der Waals*, ou seja interações catião-catão, e para as amostras com maior quantidade de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Cl}$ também ao nível do anel aromático, sendo assim evidências de interações regioespecíficas nas misturas de LIs.

3.5 Estudos de difusão

3.5.1 LIs puros e misturas

O estudo de cristais líquidos iónicos com halogéneos não é recente mas são poucos investigadores a estudar a interação entre diferentes iões em fase líquida cristalina.^{39,41} Wang estudou a modulação das propriedades mesogénicas em misturas de LI através da combinação de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{BF}_4$ com $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{I}$.⁴¹

No presente trabalho optou-se por uma abordagem diferente, em que a regulação da fase mesogénica de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Cl}$ resultou da adição de um LI com o mesmo anião e um catião de imidazólio diferente. A difusão nos LIs puros e nas misturas de LIs foi estudada por RMN de ^1H . As amostras dopadas com $\text{Li}[\text{TFSI}]$ foram também analisadas por difusão em ^7Li . O RMN de ^1H estuda o comportamento dos catiões $[\text{C}_n\text{MIM}]^+$ e o RMN de ^7Li estuda somente o comportamento do Li^+ .

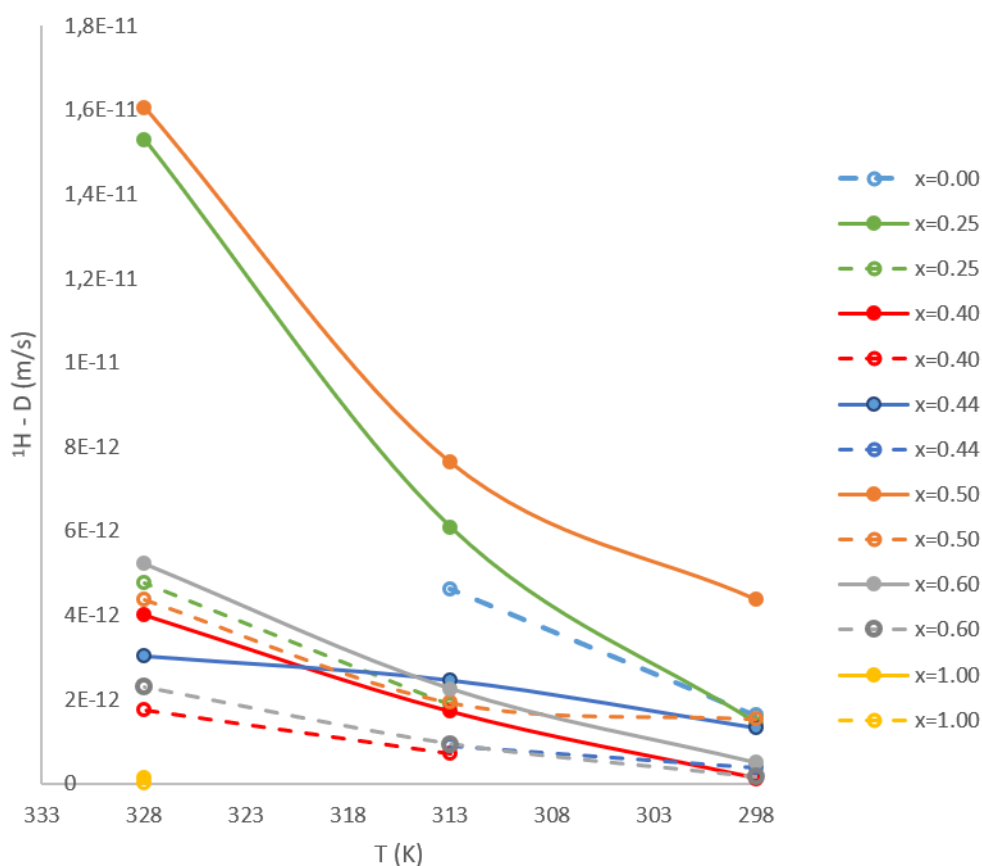


Figura 20 - Coeficientes de difusão de ^1H em que D_1 (regime rápido) é representado por linha contínua e D_2 (regime lento) a linha tracejada para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}$.

Na figura 20 encontram-se representados os coeficientes de difusão de ^1H obtidos para as diferentes amostras analisadas. Em todos os casos, o aumento de temperatura provoca um aumento do coeficiente de difusão, como seria de esperar com a diminuição da viscosidade. Na maioria dos casos, a difusão apresenta um comportamento biexponencial, nesses casos são apresentados dois coeficientes de difusão – o rápido (D_1) e o lento (D_2). Analisando a razão dos coeficientes D_1/D_2 (tabela 4) podemos inferir sobre o tamanho relativo das espécies que lhe deram origem.

Tabela 4 – Relação entre os coeficientes de difusão de ^1H do regime rápido (D_1) e lento (D_2), e respectivas populações relativas (P_1 , P_2) para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}$

$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}$	298 K			313 K			328 K		
X	D_1/D_2	P_1	P_2	D_1/D_2	P_1	P_2	D_1/D_2	P_1	P_2
0.00	14.0	0.04	0.96	5.5	0.04	0.96	-	-	-
0.25	-	1.00	-	3.0	0.52	0.48	3.0	0.42	0.58
0.40	-	1.00	-	2.4	0.50	0.50	2.3	0.55	0.45
0.44	3.5	0.30	0.70	3.0	0.45	0.55	-	1.00	-
0.50	3.0	0.57	0.43	4.0	0.32	0.68	3.7	0.25	0.75
0.60	3.0	0.65	0.35	2.4	0.32	0.68	2.3	0.25	0.75
1.00	-	-	-	-	-	-	6.0	0.64	0.36

Observando apenas os LIs puros, $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$ apresenta o coeficiente de difusão maior o que reflecte a menor viscosidade deste material. As propriedades de transporte de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Cl}$ puro só foram estudadas a 328 K, porque a temperaturas inferiores a amostra era demasiado viscosa, revelando coeficientes bastante inferiores aos restantes. As misturas $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.25}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.75}\text{Cl}$ e $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.50}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.50}\text{Cl}$ apresentam coeficientes de difusão superiores aos obtidos nos restantes casos. As misturas $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.25}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.75}\text{Cl}$ e $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.40}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.60}\text{Cl}$ revelaram um único regime de difusão a 298 K.

Bruce estudou misturas de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_2\text{MIM}]_{1-x}[\text{TFSI}]$ por simulações de DM, tendo chegado à conclusão que se podem identificar três intervalos composicionais: a concentrações mais baixas ($x \leq 0.24$) de $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{TFSI}]$, em que se encontram agregados isolados de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ no solvente de $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{TFSI}]$; a composições entre $0.24 < x < 0.52$, a estrutura em *bulk* varia de agregados isolados de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ para uma estrutura de rede bicontínua; e para maiores concentrações de $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{TFSI}]$, $x \geq 0.52$, a estrutura líquida faz lembrar a do $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{TFSI}]$, com a nano-segregação das partes polares e não polares da mistura para formar uma sub-fase não polar contínua. É possível que o estudo apresentado nesta tese tenha uma natureza catiónica semelhante ao apresentado por Bruce.⁶³

No presente estudo, considerando as misturas $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}$, é possível que para $x \leq 0.40$ existam apenas agregados isolados de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$, cuja quantidade não é suficiente para criar micro-heterogeneidades no comportamento da

amostra. No entanto, com o aumento de temperatura, as misturas passam a apresentar um comportamento biexponencial.

O rácio D_1/D_2 reflecte o comportamento da amostra - um afastamento da proporção de catiões na mistura poderá indicar a existência de agregação na amostra, o que justificará a presença de espécies de maior dimensão. O comprimento molecular de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ é cerca de 1.5 vezes superior ao de $[\text{C}_4\text{MIM}]^+$ (obtido através da razão dos comprimentos obtidos pela tabela 3). Analisando a tabela 4, observa-se que a razão entre os coeficientes é sempre superior a dois, o que poderá significar que em todas as amostras teremos agregados. As respectivas populações relativas também reflectem um desvio das proporções originais na mistura excepto para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.60}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.40}\text{Cl}$, a 298 K.

Na mistura $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.25}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.75}\text{Cl}$, o rácio D_1/D_2 sugere a presença de um padrão de agregação que se mantém mesmo depois do aquecimento a 328 K, numa distribuição praticamente equitativa das populações relativas. Possivelmente, esta distribuição de regimes poderá indicar uma população de $[\text{C}_4\text{MIM}]^+$ que difunde livremente sem a influência da presença de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ e outra onde domínios de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ se encontram “solvatados” por $[\text{C}_4\text{MIM}]^+$ deslocando-se em conjunto. Podemos concluir que, para esta proporção, as propriedades de transporte dos dois regimes não mudam apesar de haver solvatação de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$. O aumento da quantidade de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ na amostra $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.4}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.6}\text{Cl}$, não provoca alterações significativas relativamente às propriedades observadas em $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.25}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.75}\text{Cl}$, pelo que a esta proporção a mistura se encontra dentro do mesmo intervalo de comportamento. Na amostra $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.44}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.56}\text{Cl}$ a 298 K observa-se um comportamento biexponencial, no entanto com o aquecimento a 328 K obtém-se um regime único, ao contrário de todas as restantes amostras. Esse regime único pode ser resultado de uma mistura dos constituintes com a possível formação de uma fase eutética. Com a continuação do aumento da quantidade de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ na amostra $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$, observa-se contrariamente ao esperado, um aumento da difusão em relação às temperaturas homólogas estudadas em todas as amostras. Embora a mistura esteja enriquecida no componente que lhe traz maior viscosidade, observa-se um coeficiente de difusão do regime rápido superior a todos os restantes.

Com o enriquecimento em $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ será de esperar uma micro-estruturação devido ao aparecimento de LC, tal como observado no POM com algumas destas amostras. O estudo de difusão permitiu observar a consequência deste efeito nas

propriedades de transporte. Considerando também os resultados obtidos por POM, podem distinguir-se vários intervalos de comportamento, nomeadamente para $x=0$, em que o LI se comporta isotropicamente; para $0 < x \leq 0.40$ em que poderão existir agregados de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ solvatados por $[\text{C}_4\text{MIM}]^+$; para $0.4 < x < 1.0$ em que ocorre a formação de agregados mais estáveis; e $x = 1.0$ onde se encontram domínios de LC mais abundantes. No caso particular de $x = 0.44$ observa-se o possível aparecimento de um ponto eutético a 328 K para esta mistura.

O $[\text{C}_4\text{MIM}]^+$ vai assim regular as propriedade mesoscópicas: à escala nano, por exemplo, através da dinâmica dos catiões e a formação de agregados, e à escala micro com o aparecimento da mesofase e de criar uma região eutética com $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Cl}$ para um possível intervalo de temperaturas e concentrações. Estas observações são coerentes com a análise de relaxação anterior. A estruturação que a difusão indica para as amostras com maior quantidade de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ é compatível com as interações intermoleculares que se observaram no estudo de T_1 e T_2 respectivos, indicando uma possível intercalação nos catiões $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$ e $[\text{C}_4\text{MIM}]^+$.

3.5.2 LIs e misturas de LIs dopados com sal de lítio

3.5.2.1 Efeito da presença de Li[TFSI] no comportamento dos catiões

A adição de um sal aos electrólitos é geralmente estudada com o objectivo de observar a mudança nas propriedades da amostra como a dinâmica molecular, a nano-estrutura, viscosidade, difusão e condutividade. O Li[TFSI] tem uma excelente estabilidade térmica, química e eletroquímica. Além disso, tem um elevado grau de dissociação devido à presença de um anião flexível com um grupo fortemente electroatractor, o que favorece a difusão de Li^+ .⁶⁴

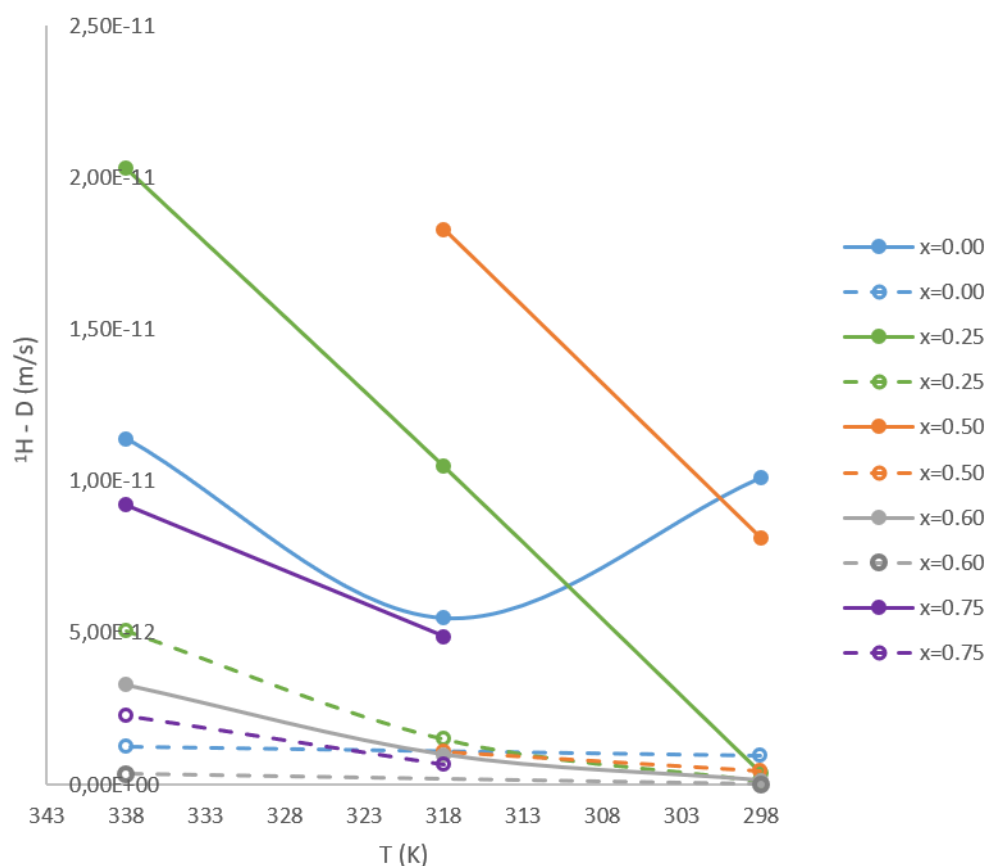


Figura 21 - Coeficientes de difusão de ^1H , em que D_1 (regime rápido) é representado por linha contínua e D_2 (regime lento) a linha tracejada, para $([\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFPI}])_{0.11}$.

Ao adicionar $\text{Li}[\text{TFPI}]$ às misturas de LIs $([\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFPI}])_{0.11}$, passamos a ter presentes as seguintes espécies iônicas: $[\text{C}_4\text{MIM}]^+$, $[\text{C}_{12}\text{MIM}]^+$, Cl^- , Li^+ e $[\text{TFPI}]^-$. Torna-se assim necessário perceber a influência do sal de lítio nas interações intermoleculares, nomeadamente na relação entre os catiões de imidazólio, entre estes e os aniões, bem como o efeito estrutural do Li^+ neste ambiente. Na figura 21 encontram-se representados os coeficientes de difusão de ^1H obtidos para as diferentes amostras dopadas com $\text{Li}[\text{TFPI}]$ analisadas. Estes coeficientes reflectem o comportamento dos catiões de imidazólio. A relação dos coeficientes de difusão e respectivas populações encontra-se na tabela 5.

Tabela 5 - Relação entre os coeficientes de difusão de ^1H do regime rápido (D_1) e lento (D_2), e respectivas populações relativas (P_1, P_2) para $([\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$.

$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}$ $\text{Li}[\text{TFSI}]_{0.11}$	298 K			318 K			338 K		
X	D_1/D_2	P_1	P_2	D_1/D_2	P_1	P_2	D_1/D_2	P_1	P_2
0.00	10.5	0.18	0.82	-	1.00	-	9.1	0.92	0.08
0.25	3.3	0.80	0.20	6.9	0.08	0.92	4.0	0.10	0.90
0.50	18.7	0.17	0.83	17.0	0.10	0.90	-	-	-
0.60	6.4	0.87	0.13	-	1.00	-	9.2	0.92	0.08
0.75	-	-	-	7.4	0.16	0.84	6.0	0.14	0.86

De um modo geral, existe um aumento dos coeficientes de difusão com a temperatura para todas as amostras analisadas à excepção do $([\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$ como seria de esperar com a consequente diminuição de viscosidade. Em todas as amostras verifica-se uma diminuição da difusão comparativamente aos resultados obtidos com proporções semelhantes de $[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Cl}$ e $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$ nas amostras sem $\text{Li}[\text{TFSI}]$. Comparando a amostra $([\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$ a 298 K, com a amostra sem Li^+ , observamos a existência de uma minoria da população com uma difusão mais rápida que a fracção restante (tabelas 4 e 5). A 318 K na presença do sal de lítio, a difusão tem um comportamento monoexponencial, que com o aquecimento a 338 K passa novamente a biexponencial, mas desta vez, com a maioria da população a exibir um coeficiente de difusão mais elevado. Quando esta mistura se encontra à temperatura ambiente, o anião $[\text{TFSI}]$ deverá permutar com parte dos Cl^- , afectando só os catiões $[\text{C}_4\text{MIM}]^+$ mais próximos, no entanto com o aquecimento, e subsequente diminuição da viscosidade, o $[\text{TFSI}]^-$ introduz uma perturbação maior em toda amostra, provavelmente quebrando pontes de hidrogénio.

Na mistura $([\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.25}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.75}\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$ a 298 K predomina a difusão mais rápida, reflectindo a proporção dos dois catiões. No entanto com o aquecimento a situação inverte-se, ao contrário da mistura $([\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$. A população mais rápida a 338 K deve reflectir somente os catiões que permutaram o Cl^- com o $[\text{TFSI}]^-$, sendo que todos os outros estão a sentir um mesmo regime de difusão, mais lento.

A mistura $([\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.50}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.50}\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$ apresenta a maior razão D_1/D_2 de todas as amostras analisadas. Na amostra $([\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.60}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.40}\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$ quando se detecta um comportamento

biexponencial, o regime maioritário é o mais rápido, ao contrário do que se observou na ausência de lítio. A amostra $([C_{12}MIM]_{0.75}[C_4MIM]_{0.25}Cl)_{0.89}(Li[TF SI])_{0.11}$ apresenta uma distribuição dos coeficientes de difusão muito próxima das fracções dos dois LI na mistura. De modo geral, observa-se que consoante a proporção dos LIs na mistura, e a temperatura, o sal de lítio pode apresentar um efeito estruturante ou desestruturante. Enquanto que na ausência do sal de lítio eram observáveis dois regimes de difusão para a maioria das misturas, na sua presença a 338 K observa-se para $x = 0.25$ e 0.75 uma fracção que é mais móvel provavelmente devido à presença de $[TF SI]^-$, enquanto que os restantes catiões são todos mais lentos, mas sem que se distingam as espécies maiores das mais pequenas, provavelmente devido à viscosidade elevada. O mesmo pode ser observado para $x = 0.5$ a todas as temperaturas. Na mistura com $x = 0.60$, aparentemente a presença do sal de lítio torna a maioria dos catiões mais móvel.

A presença do sal $Li[TF SI]$ pode ter um efeito de diminuição da microviscosidade local em misturas de LIs devido à disrupção da estrutura tridimensional mas criando maior viscosidade ao longo do material. A introdução de $[C_{12}MIM][BF_4]$ em $[C_{12}MIM]I$ está descrita como tendo diminuído a capacidade do iodeto para formar uma rede tridimensionais de pontes de hidrogénio.^{41,65} Esta perturbação deve-se ao modo distinto de interação do anião $[TF SI]$ – enquanto que o cloreto é uma base dura que forma pontes de hidrogénio fortemente direccionadas, o $[TF SI]^-$ é um anião que coordena fracamente, favorecendo a associação numa posição por cima/ por baixo do plano do anel (interacções anião- π). Deste modo aumenta a distância entre os catiões de $[C_4MIM]^+$, deixando de haver ocupação do Cl^- junto à primeira esfera de solvatação.⁶⁶ No presente trabalho, como só 11% dos aniões são $[TF SI]^-$, esta permuta só pode ocorrer numa fracção dos catiões existentes. No resto da amostra ir-se-á sentir a organização imposta pelo rácio de catiões presentes, ou seja pela proporção dos dois LIs ($[C_{12}MIM]Cl$ e $[C_4MIM]Cl$). A fracção de catiões próxima de $[TF SI]^-$ irá assim coordenar mais fracamente com os mesmos, sendo consequentemente mais rápida do que a fracção com Cl^- como contra-íão. Observando os dados da tabela 5, e comparando com o comportamento observado na ausência de $Li[TF SI]$, podemos concluir que a presença de uma pequena quantidade deste sal tem bastante influência na organização do material, perturbando inclusivamente os intervalos onde anteriormente se observavam padrões de agregação.

3.5.2.2 Estudo do comportamento do lítio

Na figura 22 encontram-se representados os coeficientes de difusão de ^7Li obtidos para as diferentes amostras dopadas com $\text{Li}[\text{TFSI}]$ analisadas. Observa-se que a difusão de lítio tem uma ordem de grandeza inferior à dos catiões. Este facto poderá dever-se à existência de quelatos na mistura, em que o Li^+ estará mais impedido de se movimentar. A relação dos coeficientes de difusão e respectivas populações encontra-se na tabela 6.

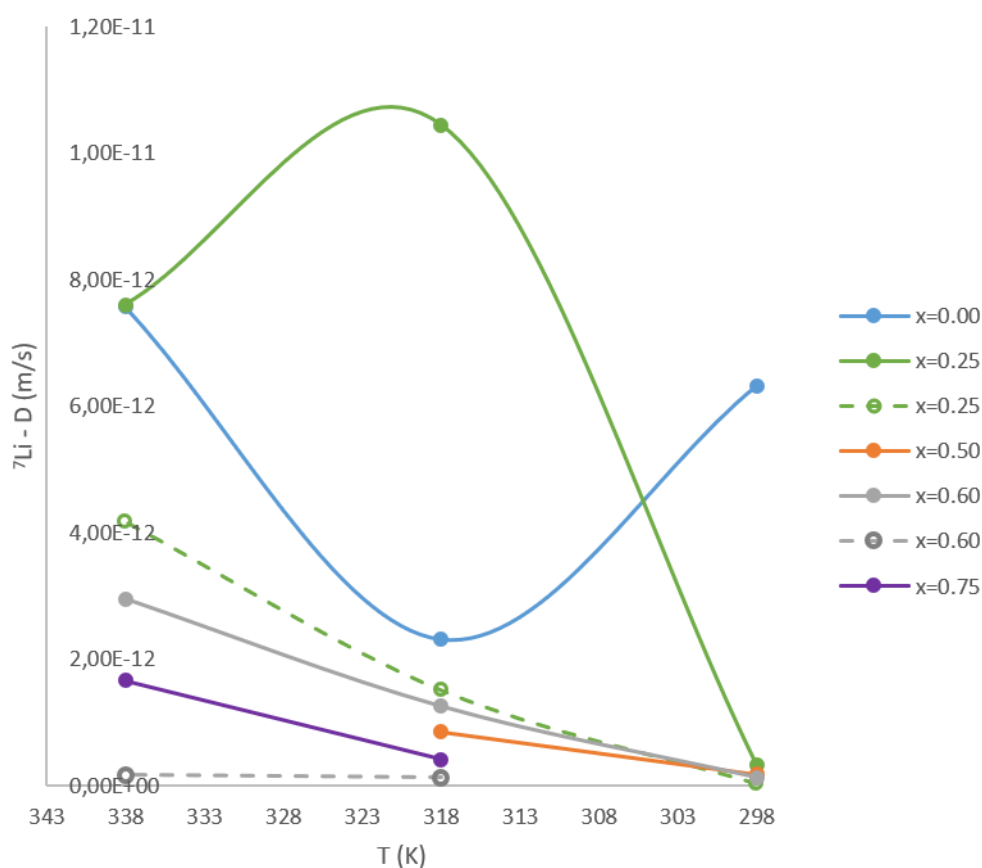


Figura 22 - Coeficientes de difusão de ^7Li , em que D_1 (regime rápido) é representado por linha contínua e D_2 (regime lento) a linha tracejada, para $([\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$.

Na difusão de lítio a 298 K observa-se na maioria das amostras um comportamento monoexponencial, excepto para $x = 0.25$. Neste caso a maioria dos núcleos de lítio apresenta um coeficiente de difusão mais rápido. No entanto, com o aquecimento a situação inverte-se, o que poderá dever-se à permuta do $[\text{TFSI}]$ com o Cl^- , promovida pela maior mobilidade. Com o aquecimento a 318 K observa-se também para

$x = 0.60$ um comportamento biexponencial, cuja distribuição parece reflectir a proporção relativa dos LIs utilizados. A 338 K observa-se que embora continue a existir para esta amostra um comportamento biexponencial, as difusões possuem agora uma maior diferença. Esta diferença poderá dever-se à existência de iões lítio quelados com aniões, e com catiões menores $[C_4MIM]^+$ - consequentemente coeficientes de difusão maiores - ou com catiões de maiores dimensões $[C_{12}MIM]^+$ e consequentemente mais lentos.

Tabela 6 - Relação entre os coeficientes de difusão de 7Li do regime rápido (D_1) e lento (D_2), e respectivas populações relativas (P_1, P_2) para $[(C_{12}MIM)_x(C_4MIM)_{1-x}Cl]_{0.89}(Li[TFSI])_{0.11}$.

$[C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl$ ($Li[TFSI]$) _{0.11}	298 K			318 K			338 K		
X	D_1/D_2	P_1	P_2	D_1/D_2	P_1	P_2	D_1/D_2	P_1	P_2
0.00	-	1.00	-	-	1.00	-	-	1.00	-
0.25	9.0	0.82	0.18	6.9	0.08	0.92	1.8	0.30	0.70
0.50	-	1.00	-	-	1.00	-	-	-	-
0.60	-	1.00	-	9.5	0.44	0.56	17.4	0.82	0.18
0.75	-	-	-	-	1.00	-	-	1.00	-

Em estudos de DM, a possibilidade do iões Li^+ se agregarem com os catiões e aniões em LIs derivados de piridínio para formar estruturas do género *catião/anião/ Li^+ /anião/catião* já foi sugerida.²¹ Este tipo de agregação poderá encontrar-se nas misturas multi-componente como as que foram estudadas.

3.6 Análise térmica

O comportamento térmico das amostras foi analisado através de experiências de DSC (*differential scanning calorimetry*) e TGA (*thermogravimetric analysis*), no sentido de obter informação acerca a influência das misturas de LIs e o *doping* com o sal de lítio na estabilidade térmica.

3.6.1 Calorimetria diferencial (DSC)

As experiências de DSC podem confirmar os resultados obtidos pelo POM quando as amostras são submetidas à mesma taxa de aquecimento assinalando as transições de fase com a quantificação de energia exotérmica e endotérmica. No entanto a utilização de taxas diferentes pode conduzir a algumas diferenças devido a efeitos cinéticos. Na figura

23 encontra-se o gráfico de DSC obtido para as amostras analisadas. A maior cadeia lateral do catião em $[C_{12}MIM]Cl$ deverá tornar mais clara a segregação de fases das regiões de alto teor polar (como os anéis de imidazol e os aniões) e apolares (as cadeias longas) levando a uma maior fracção de empacotamento e, portanto, a um ponto de fusão maior.^{40,67,68}

Em todas as amostras podemos observar que a utilização de misturas de LIs provoca uma diminuição do ponto de fusão comparativamente a $[C_{12}MIM]Cl$. O mesmo efeito é provocado pela introdução do sal de $Li[TFSI]$, o que é concordante com outros casos já conhecidos.^{64,69,70}

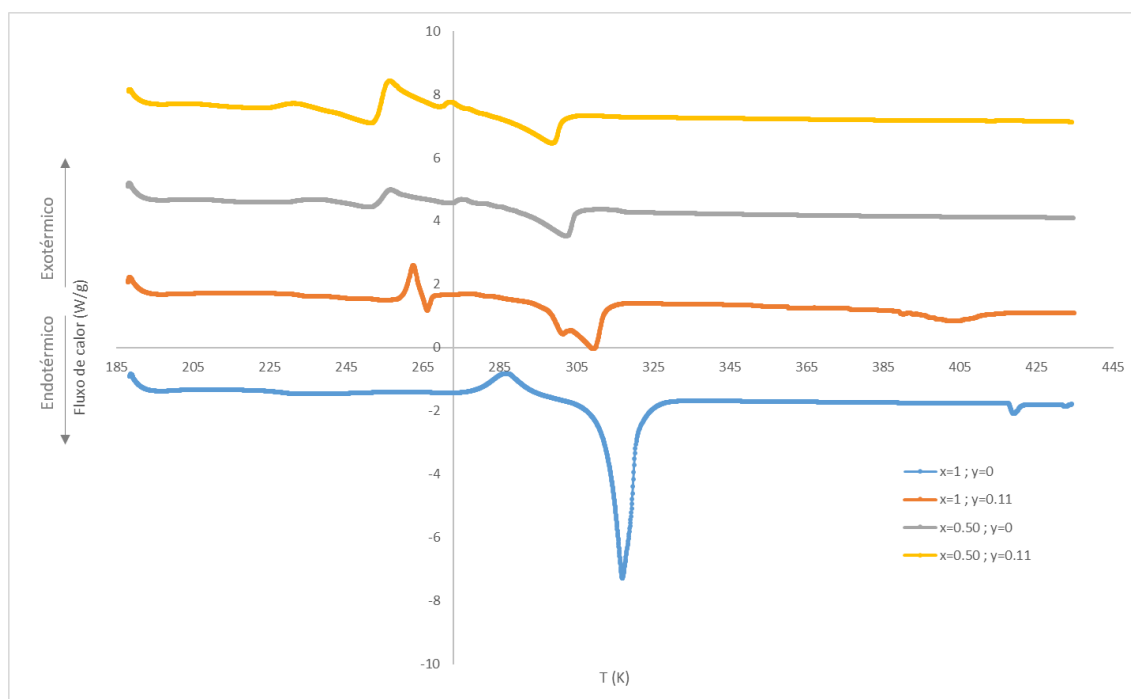


Figura 23 - Termograma do fluxo de calorimetria de $[(C_{12}MIM)_x(C_4MIM)_{x-1}Cl]_{1-y}(Li[TFSI])_y$ (aquecimento: 20 K/min entre 183 K a 443 K)

A introdução de anião $[TFSI]^-$ bem como de $[C_4MIM]^+$ pode ter um efeito disruptivos da fase LC em $[C_{12}MIM]Cl$. No caso do $[TFSI]^-$ porque, como já for referido, irá localizar-se fora do plano do anel de imidazólio, no caso do catião porque poderemos ter camadas interdigitadas. As mudanças de fase passam a não estar apenas dependentes do $[C_{12}MIM]Cl$ criando um desdobramento dos picos possivelmente motivado pela criação de estados metaestáveis durante a transição.

O aparecimento desses estados distribui a variação entálpica observada no composto puro: faz um alargamento para as amostras com $Li[TFSI]$, possível

consequência da permuta entre o Cl^- e o $[\text{TFSI}]^-$, e para as amostras com $[\text{C}_4\text{MIM}]$, permuta entre os cátions relativamente ao Cl^- e uma diminuição de amplitude dos picos. A amostra com $\text{Li}[\text{TFSI}]$ em que $x = 0.50$ parece ter um termograma semelhante à amostra de $x=0.50$ o que pode significar que os efeitos do $\text{Li}[\text{TFSI}]$ são mitigados em presença do $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$. Em resultado desses estados apresentam um intervalo maior de temperaturas associado a um volume molecular maior mas com uma libertação de energia térmica semelhante entre si.⁷¹

3.6.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As experiências de TGA são uteis para nos informar acerca da desidratação da amostra e da sua estabilidade térmica a partir das curvas de perda de massa. Na figura 24 encontra-se o gráfico com a TGA das várias amostras analisadas. Observa-se que a tanto a mistura de LIs como a introdução do sal de lítio ($\text{Li}[\text{TFSI}]$) aumenta a estabilidade térmica.

As amostras a que foi adicionado $\text{Li}[\text{TFSI}]$ não apresentam perda total de peso no espectro de temperaturas analisadas. $([\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$ acaba o varrimento de temperaturas com $\approx 14.8\%$ e $([\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.50}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.50}\text{Cl})_{0.89}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$ com $\approx 16.0\%$. A percentagem em massa é igual é muito semelhante à obtida em molar portanto é possível que não haja uma decomposição total porque $\text{Li}[\text{TFSI}]$ apresenta uma temperatura de decomposição superior ($T_d=653\text{ K}$) e portanto a percentagem excedente a 11 % serão os cátions carbonados que rodeiam o $\text{Li}[\text{TFSI}]$.⁷²

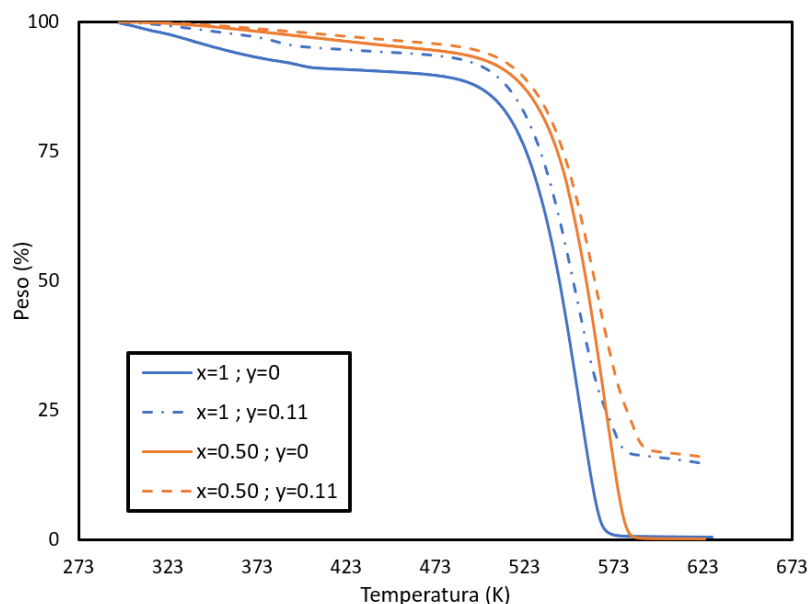


Figura 24 - Análise termogravimétrica ([C₁₂MIM]_x[C₄MIM]_{x-1}Cl)_{1-y}(Li[TFSI])_y.

[C₁₂MIM]Cl e [C₄MIM]Cl puros apresentam, respectivamente, $T_d \approx 548$ K e $T_d \approx 523$ K mas [C₁₂MIM]_{0.50}[C₄MIM]_{0.50}Cl apresenta uma T_d superior ($T_d \approx 573$ K), ou seja, nesta mistura os catiões apresentam uma estabilidade térmica à pirólise muito superior à que teriam em amostra pura talvez devido aos fenómenos que levam ao desdobramento de picos observado nos DSC.⁷³

3.7 Condutividade

A condutividade das misturas de LI e das misturas dopadas com o sal de lítio foi estudada através de Espectroscopia de Impedância Eléctrica (EIE). Na figura 25 encontra-se a variação de condutividade com a frequência para as amostras analisadas a 298 K. Observa-se que [C₁₂MIM]_{0.50}[C₄MIM]_{0.50}Cl possui uma condutividade independente da frequência, enquanto que nas restantes amostras se observa uma diminuição para frequências baixas.

Os espectros de condutividade habitualmente obtidos consistem em duas regiões aparentemente relacionadas a dois fenómenos diferentes: para altas frequências (e baixas temperaturas), as propriedades condutoras são regidas pelo transporte dos portadores de carga em *bulk*. O mecanismo subjacente a esta contribuição representa a difusão "translacional" de iões e é teoricamente bem compreendido. Esta parte dos espectros pode ser usada para extrair parâmetros moleculares importantes que caracterizam o mecanismo de salto dos portadores de carga. Em frequências mais baixas (e temperaturas mais

elevadas) pronunciadas mudanças na função de condutividade complexa são detectadas devido à presença de elétrodos sólidos, atuando sobre os portadores de carga como (quase) bloqueadoras de interface.⁷⁴

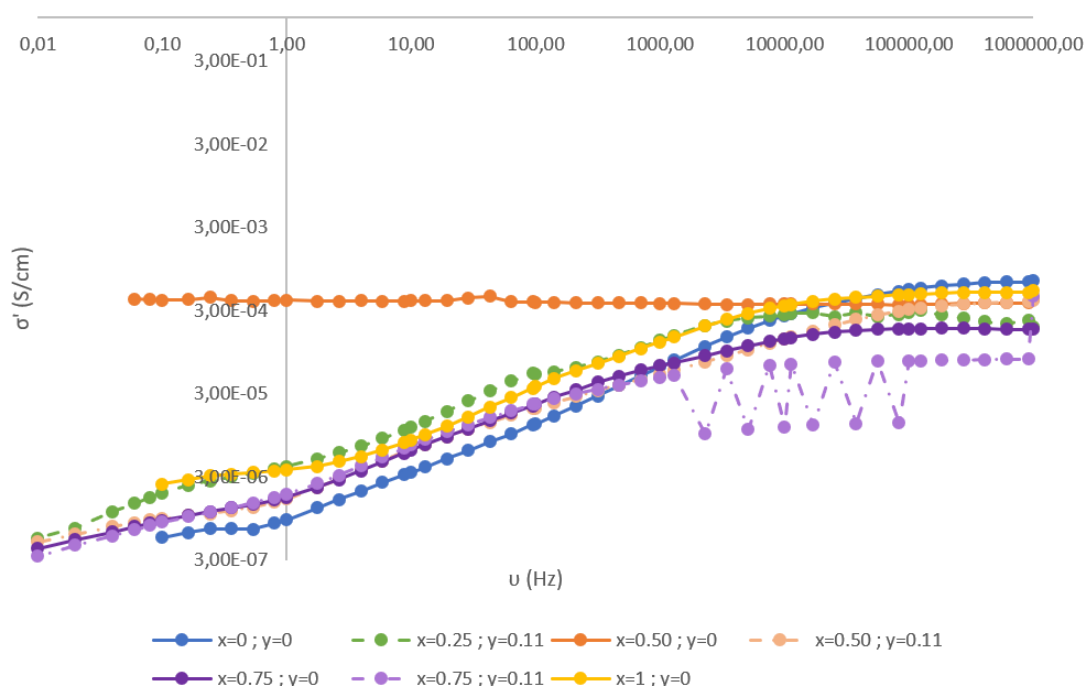


Figura 25 - Componente real da condutividade para $[(C_{12}MIM)_x(C_{4}MIM)_{1-x}Cl]_{1-y}(Li(TFSI))_y$ a 298 K.

A presença do sal de lítio provoca uma diminuição da condutividade quando comparada com as misturas de LIs de composição idêntica nas experiências feitas, o que poderá ser devido ao aumento da viscosidade.

A amostra $[C_{12}MIM]_{0.50}[C_{4}MIM]_{0.50}Cl$ apresenta uma condutividade a 298 K que já seria suficientemente elevada para poder conduzir corrente DC.⁷⁵ Uma explicação possível para este comportamento pode ser que a presença de $[C_{12}MIM]Cl$ contribua para o favorecimento da condução iônica através das moléculas orientadas em direcções preferenciais (mistura *quasi-cristal líquida iónica*).²⁰ No entanto, a adição de lítio a esta

condição não resulta num material com condutividade acrescida. Embora a utilização de misturas de LIs se tenha revelado uma estratégia com bastante potencial para conseguir bons electrólitos, a introdução do sal de lítio introduz uma perturbação nem sempre favorável. Relativamente às restantes amostras dopadas com Li[TFSI] observa-se que $([C_{12}MIM]_{0.25}[C_4MIM]_{0.75}Cl)_{0.89}(Li[TFSI])_{0.11}$ apresenta a condutividade mais elevada no intervalo de 1-100 Hz. Sendo que na difusão de 7Li , esta mesma amostra apresentava a 298 K um regime biexponencial com predominância da difusão mais rápida, conclui-se que nesta proporção de LIs, a estrutura supramolecular da mistura é a que mais favorece a condutividade na presença de lítio.

Kouwer *et al.* refere que as misturas podem ter uma vantagem impressionante uma vez que podem suprimir a cristalização e assim diminuir a viscosidade do sistema. A dopagem de sistemas de CLIs com um sal de lítio pode estabilizar a fase mesomórfica e adicionalmente é possível que melhore a condutividade anisotrópica devido à presença de catiões de Li^+ no sistema.⁷⁶

3.8 - Estrutura supramolecular das misturas de LIs

A análise das diversas técnicas experimentais usadas no âmbito deste trabalho conduziu à proposta de um modelo das estruturas supramolecular baseado nas características experimentais encontradas.

Relativamente às misturas de LIs na forma $[C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl$, considerando $x=1$, ou seja somente $[C_{12}MIM]Cl$, a progressiva adição de $[C_4MIM]Cl$ destabiliza a formação de agregados que levam à formação de mesofase. Entre $1 > x > 0.4$, os estudos de difusão indicam a estabilidade de domínios agregados embora a amostra se reorganize de forma a gerar agregados menores. Para $x = 0.5$ ficou provada por POM a existência de fase LC. Para baixas concentrações de $[C_{12}MIM]Cl$, em que $x \leq 0.4$, os catiões de $[C_{12}MIM]^+$ são solvatados formando um regime único. Considerando os dados da relaxometria será expectável uma alteração nos mecanismos de relaxação em que no intervalo em que se detectam agregações existe além da relaxação dipolar, interações de *van der Waals* e anisotropia de desvio químico. Relativamente à amostra com $x = 0.5$, os agregados detectados por difusão de 1H deverão estar na origem da sua condutividade, que se revelou distintamente superior às restantes amostras, inclusivamente dos LIs puros. A análise térmica destas amostras levam a querer que existe um aumento de estabilidade em relação das misturas relativamente aos LIs puros. Na

figura 26 encontra-se uma proposta de modelo onde se evidenciam as principais características encontradas.

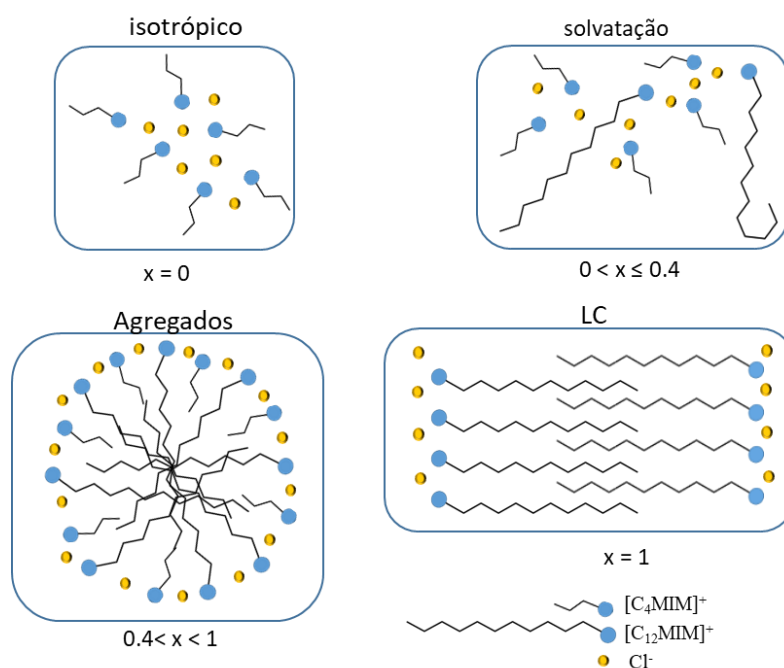


Figura 26 – Proposta de modelo pictórico para as misturas $[C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl$

A potencial aplicação destes materiais a dispositivos de armazenamento de energia, em particular baterias de ião lítio, levou-nos a estudar o seu comportamento na presença de sais de lítio, nomeadamente $Li[TFSI]$. Os estudos de difusão por 1H e 7Li RMN permitiram avaliar o comportamento dos catiões e do ião lítio, respectivamente. A presença do sal de lítio aumenta a viscosidade e tem na maioria das amostras um efeito destruturante perturbando a organização molecular, sendo que os padrões de agregação detectados anteriormente nos catiões estão alterados. O maior efeito detectado nas propriedades de transporte dos catiões está associado à permuta dos aniões Cl^- com $[TFSI]^-$, que dá origem a uma microviscosidade local distinta devido à quebra de pontes de hidrogénio. No entanto, o estudo de difusão em 7Li permitiu encontrar para as misturas de LIs dopadas uma condição, ($x = 0.25$) na qual o transporte de lítio está aparentemente favorecido. Esta característica foi comprovada nas medida de condutividade onde esta amostra exibiu valores superiores em parte do intervalo de frequências analisado.

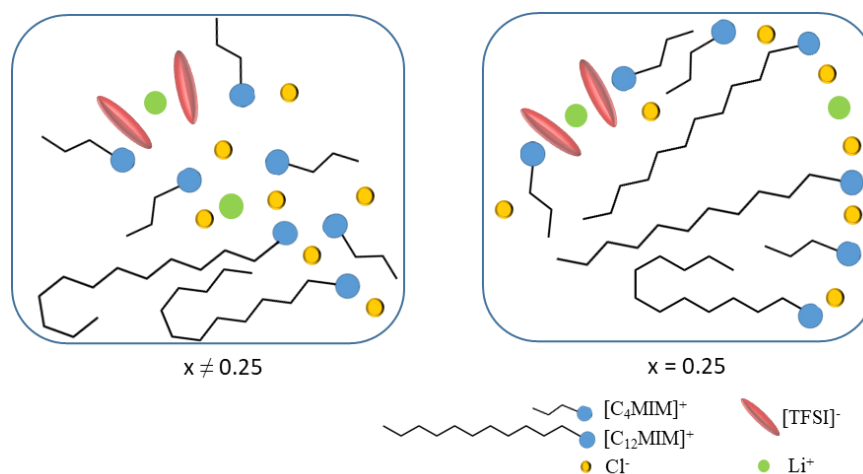


Figura 27 – Proposta de modelo pictórico para as misturas $([\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl})_{1-y}(\text{Li}[\text{TFSI}])_y$

Na figura 27 encontra-se uma proposta de modelo onde se evidenciam as principais características encontradas.

4 - Conclusões

Os LIs são materiais bastante versáteis com potencial aplicação em diversas áreas como materiais para armazenamento de energia. A utilização de LIs como electrólitos em dispositivos para armazenamento de energia tem sido proposta, no entanto desvantagens como a elevada viscosidade continuam a limitar a sua utilização. Este trabalho teve como objectivo avaliar a utilização de misturas de LIs como estratégia de modelação das suas propriedades de transporte, e consequentemente da sua condutividade. Os LIs utilizados foram derivados de imidazólio, nomeadamente $[C_{12}MIM]Cl$ e $[C_4MIM]Cl$, que diferem no comprimento da cadeia lateral. $[C_{12}MIM]Cl$ apresenta comportamento LC e o estudo efectuado visou também a avaliação da influência da agregação na condutividade. Utilizando 1H RMN, efectuaram-se estudos de relaxação e difusão em LIs e misturas com diferentes proporções. Os estudos de difusão, incluindo difusão em 7Li , foram também efectuados em amostras com iguais proporções de LIs dopadas com $Li[TFSI]$.

O modelo construído tendo por base os resultados para as misturas do tipo $[C_{12}MIM]_x[C_4MIM]_{1-x}Cl$ revela que, em particular no caso de $x = 0.50$, se obtiveram propriedades de transporte e condutividades superiores aos LIs puros. As misturas de LIs permitiram ainda aumentar a sua estabilidade térmica.

A introdução do sal de lítio nas misturas de LI não altera a estabilidade térmica das misturas de LIs. O estudo da difusão em 7Li e 1H permitiu concluir que a presença do sal pode ter um efeito estruturante ou desestruturante, tendo-se obtido para $x = 0.25$ com 11% de sal de lítio uma mistura com uma condutividade superior.

Este estudo evidencia que as propriedades dos materiais obtidos a partir de misturas de LIs são o resultado de um balanço delicado entre as interacções moleculares das várias entidades de LI utilizadas, que se reflectem nas propriedades de transporte, viscosidade e consequentemente condutividade. O potencial das misturas de LIs no desenvolvimento de novos electrólitos fica assim comprovado. Este trabalho reforça a ideia que tínhamos sobre a complexidade e multiplicidade de estados e dinâmicas moleculares que os LIs podem adquirir levantando a urgência e o interesse em criar diagramas de fase que possam tornar o comportamento destas e de outras misturas relacionadas com LIs previsíveis por forma a tirar partido da sua diversidade e dinâmica estrutural com a variação da concentração e temperatura.

Como trabalho futuro será interessante explorar a relaxometria de RMN para mais amostras de LIs com diferentes proporções, na ausência e na presença do sal de lítio para justificar melhor os mecanismos sugeridos pela difusimetria. O estudo da dinâmica molecular destas amostras permitirá ter uma melhor visualização da arquitectura molecular destas amostras e assim elucidar melhor as propriedades de transporte. A relaxometria em ^7Li será crucial para revelar o comportamento pormenorizado do ^7Li e cruzar com o comportamento dos catiões.

5 - Bibliografia

1. Hayes, R., Warr, G. G. & Atkin, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **115**, 6357–6426 (2015).
2. Kirchner, B. Ionic Liquids. *Top. Curr. Chem.* **290**, 401–402 (2010).
3. Eshetu, G. G., Armand, M., Scrosati, B. & Passerini, S. Energy storage materials synthesized from ionic liquids. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 13342–13359 (2014).
4. Berthod, A. Uses of Ionic Liquids in Analytical Chemistry. *Marie Curie Fellowships Annal* **3**, 1–6 (2004).
5. Torimoto, T., Tsuda, T., Okazaki, K. I. & Kuwabata, S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids. *Adv. Mater.* **22**, 1196–1221 (2010).
6. Damodaran, K. *Recent NMR Studies of Ionic Liquids. Annual Reports on NMR Spectroscopy* **88**, (Elsevier Ltd., 2016).
7. Tang, F., Ohto, T., Hasegawa, T., Bonn, M. & Nagata, Y. $\pi^+ - \pi^+$ stacking of imidazolium cations enhances molecular layering of room temperature ionic liquids at their interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 2850–2856 (2017).
8. Mocci, F., Laaksonen, A. & Wang, Y.-L. *The Structure of Ionic Liquids*. (2014). doi:10.1007/978-3-319-01698-6
9. Tsuzuki, S., Tokuda, H. & Mikami, M. Theoretical analysis of the hydrogen bond of imidazolium C2–H with anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4780 (2007).
10. Jones, S. M. Aerogel: Space exploration applications. *J. SolGel Sci. Technol.* **40**, 351–357 (2006).
11. Nan, A. & Liebscher, J. in *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology* 287–309 (2011).
12. Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. & Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **8**, 621–9 (2009).
13. Zhang, Z., Salih, A. A. M., Li, M. & Yang, B. Synthesis and Characterization of Functionalized Ionic Liquids for Thermal Storage. *Energy & Fuels* **28**, 2802–2810 (2014).
14. Lunagariya, J. & Kumar, N. S. Dependency of Anion and Chain Length of Imidazolium Based Ionic Liquid on Micellization of the Block Copolymer F127 in Aqueous Solution : An Experimental Deep Insight. *Polym. 9(7)* **285**, (2017).
15. Niedermeyer, H., Hallett, J. P., Villar-Garcia, I. J., Hunt, P. A. & Welton, T. Mixtures of ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7780 (2012).
16. Lukatskaya, M. R., Dunn, B. & Gogotsi, Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. *Nat. Commun.* **7**, 1–13 (2016).

17. Stenger-Smith, J. D. & Irvin, J. A. Ionic Liquids for Energy Storage Applications. *Material Matters* **4**, 18 (2009).
18. Lesch, V., Li, Z., Bedrov, D., Borodin, O. & Heuer, A. The influence of cations on lithium ion coordination and transport in ionic liquid electrolytes: a MD simulation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 382–392 (2016).
19. Lesch, V., Heuer, A., Rad, B. R., Winter, M. & Smiatek, J. Atomistic insights into deep eutectic electrolytes: the influence of urea on the electrolyte salt LiTFSI in view of electrochemical applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 28403–28408 (2016).
20. Eftekhari, A., Liu, Y. & Chen, P. Different roles of ionic liquids in lithium batteries. *Journal of Power Sources* **334**, 221–239 (2016).
21. Liu, H. & Maginn, E. Effect of ion structure on conductivity in lithium-doped ionic liquid electrolytes: A molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.* **139**, (2013).
22. Aguilera, L., Völkner, J., Labrador, A. & Matic, A. The effect of lithium salt doping on the nanostructure of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 27082–27087 (2015).
23. Haskins, J. B., Wu, J. J. & Lawson, J. W. Computational and Experimental Study of Li-Doped Ionic Liquids at Electrified Interfaces. *J. Phys. Chem. C* **120**, 11993–12011 (2016).
24. Ray, P., Vogl, T., Balducci, A. & Kirchner, B. Structural Investigations on Lithium-Doped Protic and Aprotic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **121**, 5279–5292 (2017).
25. Sakuda, J., Yoshio, M., Ichikawa, T., Ohno, H. & Kato, T. 2D assemblies of ionic liquid crystals based on imidazolium moieties: formation of ion-conductive layers. *New J. Chem.* **39**, 4471–4477 (2015).
26. Ravindra Dhar, Jagdeesh Kumar Srivastava, Rajendra Kumar Singh, S. S. Studies of dispersed liquid crystals in binary mixtures with ionic liquid and their excitation by electric signals. *RSC Adv.* **5**, 86291 (2015).
27. Blesic, M. *et al.* Phase equilibria in ionic liquid-aromatic compound mixtures, including benzene fluorination effects. *J. Phys. Chem. B* **113**, 7631–7636 (2009).
28. Harris, R. K., Becker, E. D., Menezes, Sonia M Cabral de Goodfellow, R. & Granger, P. Commission on Molecular Structure and Spectroscopy *. *J. Pure Appl. Chem.* **73**, 1795–1818 (2001).
29. Harwood, L. M. & Claridge, T. D. W. Introduction to Organic Spectroscopy. *Introd. to Org. Spectrosc.* 174–177 (1987).
30. Schmitz, C. Computational study of proteins with paramagnetic NMR: Automatic assignments of spectral resonances, determination of protein-protein and protein-ligand complexes, and structure determination of proteins. *Univ. Queensl., PhD thesis* 1–152 (2009).
31. Silverstein, R. M., Webster, F. X. & Kiemle, D. J. *Spectrometric identification of organic*

- compounds. (2005).
32. Claridge, T. D. W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry: Third Edition*. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry: Third Edition* (2016). doi:10.1016/C2015-0-04654-8
 33. Vadapalli, A. R. Synthesis and electrochemical studies of novel ionic liquid based electrolytes. (2015).
 34. Cascão, C. J. Application of NMR RDC 's , Relaxation and Self-Diffusion for the Study of Dynamic Processes of Small Molecules in Solution. (2014).
 35. Price, W. S. *NMR Studies of Translational Motion*. (Cambridge University Press).
 36. Hayamizu, K., Aihara, Y., Arai, S. & Garcia. Pulse-Gradient Spin-Echo ¹H, ⁷Li, and ¹⁹F NMR Diffusion and Ionic Conductivity Measurements of 14 Organic Electrolytes Containing LiN(SO₂CF₃)₂. *J. Phys. Chem. B* **103**, 519–524 (1999).
 37. Filippov, A. Self-Diffusion and Microstructure of Some Ionic Liquids in Bulk and in Confinement. (Luleå University of Technology, 2016).
 38. Cifelli, M., Domenici, V., Kharkov, B. B. & Dvinskikh, S. V. Study of Translational Diffusion Anisotropy of Ionic Smectogens by NMR Diffusometry. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **614**, (2015).
 39. Bowlas, C. J., Bruce, D. W. & Seddon, K. R. Liquid-crystalline ionic liquids. *Chem. Commun.* 1625 (1996).
 40. Holbrey, J. D. & Seddon, K. R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2133–2139 (1999).
 41. Wang, M. *et al.* Regulating mesogenic properties of ionic liquid crystals by preparing binary or multi-component systems. *J. Mater. Chem.* **22**, 2299–2305 (2012).
 42. Garaga, M. N., Nayeri, M. & Martinelli, A. Effect of the alkyl chain length in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids on inter-molecular interactions and rotational dynamics: A combined vibrational and NMR spectroscopic study. *J. Mol. Liq.* **210**, 169–177 (2015).
 43. Klimavicius, V., Gdaniec, Z. & Balevicius, V. Very short NMR relaxation times of anions in ionic liquids: New pulse sequence to eliminate the acoustic ringing. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **132**, 879–883 (2014).
 44. Remsing, R. C., Liu, Z., Sergeyev, I. & Moyna, G. Solvation and aggregation of n,n'-dialkylimidazolium ionic liquids: a multinuclear NMR spectroscopy and molecular dynamics simulation study. *J. Phys. Chem. B* **112**, 7363–7369 (2008).
 45. Ji, Y., Shi, R., Wang, Y. & Saielli, G. Effect of the Chain Length on the Structure of Ionic Liquids: from Spatial Heterogeneity to Ionic Liquid Crystals. *J. Phys. Chem. B* **117**, 1104–1109 (2013).

46. Klimavicius, V. *et al.* NMR and raman spectroscopy monitoring of proton/deuteron exchange in aqueous solutions of ionic liquids forming hydrogen bond: A Role of anions, self-aggregation, and mesophase formation. *J. Phys. Chem. B* **117**, 10211–10220 (2013).
47. Zhao, Y., Gao, S., Wang, J. & Tang, J. Aggregation of ionic liquids [Cnmim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in D₂O: A NMR study. *J. Phys. Chem. B* **112**, 2031–2039 (2008).
48. Dupont, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* **15**, 341–350 (2004).
49. Allen, J. J. *et al.* Nuclear spin relaxation and molecular interactions of a novel triazolium-based ionic liquid. *J. Phys. Chem. B* **117**, 3877–3883 (2013).
50. Shimizu, Y., Wachi, Y., Fujii, K., Imanari, M. & Nishikawa, K. NMR Study on Ion Dynamics and Phase Behavior of a Piperidinium-Based Room-Temperature Ionic Liquid: 1-Butyl-1-methylpiperidinium Bis(fluorosulfonyl)amide. *J. Phys. Chem. B* **120**, 5710–5719 (2016).
51. Curti, E., Carini, E., Cobo, M. F., Bocher, T. & Vittadini, E. The use of two-dimensional NMR relaxometry in bread staling: a valuable tool? *Food Chem.* **237**, 766–772 (2017).
52. Gordon, P. G., Brouwer, D. H. & Ripmeester, J. A. Probing the local structure of pure ionic liquid salts with solid- and liquid-state NMR. *ChemPhysChem* **11**, 260–268 (2010).
53. Klimavicius, V., Bacevicius, V., Gdaniec, Z. & Balevicius, V. Pulsed-field gradient ¹H NMR study of diffusion and self-aggregation of long-chain imidazolium-based ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **210**, 223–226 (2015).
54. Kobrak, M. N. Characterization of the solvation dynamics of an ionic liquid via molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* **125**, (2006).
55. Li, H., Ibrahim, M., Agberemi, I. & Kobrak, M. N. The relationship between ionic structure and viscosity in room-temperature ionic liquids. *J. Chem. Phys.* **129**, (2008).
56. Clough, M. T. *et al.* A physicochemical investigation of ionic liquid mixtures. *Chem. Sci.* **6**, 1101–1114 (2015).
57. Mariani, A., Caminiti, R., Campetella, M. & Gontrani, L. Pressure-induced mesoscopic disorder in protic ionic liquids: first computational study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2297–2302 (2016).
58. Russina, O., Celso, F. Lo & Triolo, A. Pressure-responsive mesoscopic structures in room temperature ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 29496–29500 (2015).
59. Mariani, A., Caminiti, R. & Gontrani, L. Water and hexane in an ionic liquid: computational evidence of association under high pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 8661–8666 (2017).
60. Shimizu, K., Bernardes, C. E. S., Triolo, A. & Canongia Lopes, J. N. Nano-segregation in ionic liquids: scorpions and vanishing chains. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16256 (2013).

61. Tariq, M., Forte, P. A. S., Gomes, M. F. C., Lopes, J. N. C. & Rebelo, L. P. N. Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion. *J. Chem. Thermodyn.* **41**, 790–798 (2009).
62. Russina, O. & Triolo, A. New experimental evidence supporting the mesoscopic segregation model in room temperature ionic liquids. *Faraday Discuss.* **154**, 97–109 (2012).
63. Cabry, C. P. *et al.* Exploring the bulk-phase structure of ionic liquid mixtures using small-angle neutron scattering. *Faraday Discuss.* (2017). doi:10.1039/C7FD00167C
64. Xue, Z., He, D. & Xie, X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 19218–19253 (2015).
65. Nanda, R. & Kumar, A. Unusual salting effects in ionic liquid solutions. *Indian J. Chem., Sect. A Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* **52A**, 1377–1382 (2013).
66. Matthews, R. P. *et al.* A structural investigation of ionic liquid mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 8608–8624 (2016).
67. Xu, F., Matsumoto, K. & Hagiwara, R. Effects of alkyl chain length and anion size on thermal and structural properties for 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorocomplex salts ($C_x\text{MImAF}_6$, $x = 14, 16$ and 18 ; $A = \text{P, As, Sb, Nb}$ and Ta). *Dalt. Trans.* **41**, 3494 (2012).
68. Gordon, C. M., Holbrey, J. D., Kennedy, A. R. & Seddon, K. R. Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *J. Mater. Chem.* **8**, 2627–2636 (1998).
69. Li, T., Xu, F. & Shi, W. Ionic liquid crystals based on 1-alkyl-3-methylimidazolium cations and perfluorinated sulfonylimide anions. *Chem. Phys. Lett.* **628**, 9–15 (2015).
70. Nozaki, Y. *et al.* Phase Transition and Dynamics in Imidazolium-Based Ionic Liquid Crystals through a Metastable Highly Ordered Smectic Phase. *J. Phys. Chem. B* **120**, 5291–5300 (2016).
71. Chatel, G., Pereira, J. F. B., Debbeti, V., Wang, H. & Rogers, R. D. Mixing ionic liquids – ‘simple mixtures’ or ‘double salts’? *Green Chem.* **16**, 2051 (2014).
72. Kerner, M., Plylahan, N., Scheers, J. & Johansson, P. Ionic liquid based lithium battery electrolytes: fundamental benefits of utilising both TFSI and FSI anions? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 19569–19581 (2015).
73. Miguel Rodrigues Afonso, F. Dissolução de Madeira de Eucalipto em Líquidos Iónicos. (Universidade de Coimbra, 2013).
74. Sangoro, J. R. *et al.* Diffusion in ionic liquids: the interplay between molecular structure and dynamics. *Soft Matter* **7**, 1678 (2011).
75. Carvalho, T. *et al.* Understanding the ion jelly conductivity mechanism. *J. Phys. Chem. B* **116**, 2664–2676 (2012).

76. Alvarez Fernandez, A. & Kouwer, P. H. J. Key developments in ionic liquid crystals. *Int. J. Mol. Sci.* **17**, (2016).
77. Kamishima, O., Iwai, Y. & Kawamura, J. Small power-law dependence of ionic conductivity and diffusional dimensionality in β -alumina. *Solid State Ionics* **281**, 89–95 (2015).

ANEXOS

I - Condutividade

A experiência de impedância surge de aplicar frequências cada vez mais elevadas, ou seja, alteração da polaridade dos eléctrodos cada vez mais rápida.

O fenómeno quando estudado sob a forma de um gráfico do tipo $\log(\sigma')$ vs $\log(\omega)$ apresentado o modelo na figura A1.^{75,77}

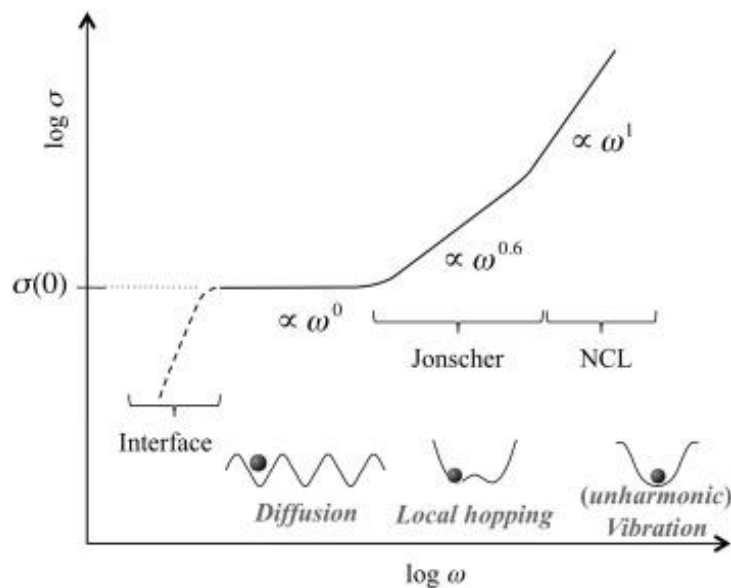


Figura A1 - Gráfico de impedância analisado segundo a lei de Jonscher

Se der tempo ao sistema, (tempos longos implicam baixas frequências) os transportadores de carga conseguem fazer maiores deslocamentos, ou seja, há movimento translacional de carga com a condutividade DC, porque se torna independente da frequência – regime difusivo.

Se os tempos forem curtos, frequências muito elevadas, obtemos uma dinâmica de tempo curto, ou seja, movimentos em intervalos pequenos.⁷⁵

II - Tabelas de Relaxometria RMN

Tabela A.1 - Relaxação T_1 e taxa de Relaxação R_1 global de ^1H para $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$

T(K)	1000/T(1/K)	T_1 (ms)	(s)	R (1/s)	S – T	S – R
303	3.30	583.44	0.58	1.71	0.00	0.00
308	3.25	579.41	0.58	1.73	0.00	0.00
313	3.19	563.56	0.56	1.77	0.01	0.05
318	3.14	571.25	0.57	1.75	0.00	0.00
323	3.10	433.69	0.43	2.31	0.12	0.65
328	3.05	540.13	0.54	1.85	0.00	0.01
333	3.00	504.47	0.50	1.98	0.04	0.14

Tabela A.2 - Relaxação T_1 e taxa de Relaxação R_1 global de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$

T(K)	1000/T(1/K)	T_1 (ms)	(s)	R (1/s)	S - T	S – R
303	3.30	505.24	0.51	1.98	0.00	0.00
308	3.25	516.31	0.52	1.94	0.00	0.00
313	3.19	526.17	0.53	1.90	0.00	0.01
318	3.14	534.91	0.53	1.87	0.00	0.00
323	3.10	546.79	0.55	1.83	0.00	0.01
328	3.05	522.69	0.52	1.91	0.03	0.09
333	3.00	547.22	0.55	1.83	0.06	0.22

Tabela A.3 - Relaxação T_1 e taxa de Relaxação R_1 global de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.6}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.4}\text{Cl}$

T(K)	1000/T(1/K)	T_1 (ms)	(s)	R_1 (1/s)	S - T	S – R
313	3.19	594.92	0.59	1.68	0.00	0.00
318	3.14	605.23	0.61	1.65	0.00	0.00
323	3.10	614.95	0.61	1.63	0.00	0.00
328	3.05	615.26	0.62	1.63	0.01	0.02
333	3.00	586.64	0.59	1.70	0.02	0.07
338	2.96	471.64	0.47	2.12	0.04	0.16
343	2.92	513.49	0.51	1.95	0.13	0.48

Tabela A.4 - Taxa de relaxação R_1 local de ^1H para $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$

T(K)	1000/T (1/K)	C(2)H		C(4)H-C(5)H		C(7)H ₂		C(6)H ₃		C(8)H ₂		C(9)H ₂		C(10)H ₃	
		X ^a - R1	S ^b - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1
303	3.30	0.65	0.37	1.09	0.17	0.23	0.01	0.72	0.01	0.31	0.05	0.46	0.00	0.62	0.00
308	3.25	0.88	0.51	1.02	0.08	0.17	0.01	0.66	0.00	0.26	0.02	0.42	0.01	0.62	0.00
313	3.19	2.61	1.24	1.15	0.05	1.85	1.60	0.60	0.04	0.23	0.07	0.42	0.03	0.63	0.02
318	3.14	0.25	0.14	1.20	0.05	3.10	0.81	0.52	0.00	0.15	0.02	0.36	0.01	0.62	0.00
323	3.10	1.15	0.21	0.93	0.23	0.52	0.46	0.44	0.09	0.22	0.09	0.39	0.08	0.62	0.09
328	3.05	0.44	0.05	1.31	0.05	0.63	0.01	0.41	0.01	4.90	1.93	0.30	0.01	0.64	0.00
333	3.00	1.22	0.78	1.28	0.25	0.36	0.12	0.41	0.04	0.89	0.52	0.40	0.20	0.78	0.10

a) Média b) desvio padrão

Tabela A.5 - Taxa de relaxação R_1 local de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$

T(K)	1000/T (1/K)	C(2)H		C(4)H-C(5)H		C(7)H ₂		C(6)H ₃		C(8)H ₂		C(9; 9-17)H ₂		C(10; 18)H ₃	
		X ^a - R1	S ^b - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1
303	3.30	4.53	1.35	1.08	0.13	3.99	0.13	1.50	0.02	2.51	0.07	2.01	0.00	1.35	0.03
308	3.25	6.41	2.38	0.52	0.13	5.29	0.24	1.63	0.03	3.79	0.60	1.97	0.00	1.32	0.14
313	3.19	3.23	0.86	0.83	0.13	5.70	0.30	1.86	0.01	5.67	0.00	1.92	0.00	1.37	0.02
318	3.14	3.11	1.11	0.53	0.16	7.27	0.42	2.01	0.09	2.11	0.80	1.84	0.03	1.22	0.17
323	3.10	2.12	0.52	0.69	0.10	0.14	0.00	2.51	0.14	0.66	0.03	1.78	0.00	1.29	0.02
328	3.05	4.73	1.67	0.54	0.16	0.47	0.17	3.15	0.48	0.98	0.10	1.73	0.06	1.26	0.02
333	3.00	3.24	0.93	0.45	0.21	1.68	0.36	2.54	0.21	1.72	0.57	1.60	0.10	1.03	0.24

Tabela A.6 - Taxa de relaxação R_1 local de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.6}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.4}\text{Cl}$

		C(2)H		C(4)H-C(5)H		C(7)H₂		C(6)H₃		C(8)H₂		C(9; 9-17)H₂		C(10; 18)H₃	
T(K)	1000/T (1/K)	X ^a - R1	S ^b - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1	X - R1	S - R1
313	3.19	2.09	0.10	1.84	0.59	2.42	1.57	1.63	0.01	2.62	0.32	1.72	0.00	1.36	0.07
318	3.14	3.89	1.22	0.62	0.18	-	-	1.69	0.06	1.14	0.08	1.70	0.00	1.34	0.01
323	3.10	2.46	0.29	0.41	0.05	0.50	0.15	2.01	0.03	1.17	0.09	1.68	0.00	1.30	0.01
328	3.05	2.28	0.33	0.52	0.10	0.73	0.22	2.26	0.05	1.14	0.06	1.67	0.01	1.27	0.01
333	3.00	2.40	0.11	0.46	0.07	1.14	0.06	2.75	0.08	1.14	0.02	1.64	0.01	1.22	0.02
338	2.96	1.95	0.06	0.15	0.00	1.37	0.05	2.88	0.19	1.09	0.01	1.67	0.03	1.17	0.03
343	2.92	1.90	0.21	2.17	0.25	1.48	0.10	2.90	0.41	0.88	0.34	1.59	0.17	1.05	0.13

Tabela A.7 - Taxa de Relaxação R_2 global de ^1H para $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$ puro e respectivas populações (P)

T(K)	1000/T (1/K)	R_2 rápido	R_2 lento	P rápido	P lento	σR_2 rápido	σR_2 lento	$\sigma (P)$ rápido	$\sigma (P)$ lento
303	3.30	11.04	-	1.00	-	0.00	-	0.00	-
308	3.25	11.69	3.85	0.30	0.70	0.01	0.00	0.20	0.13
313	3.19	34.74	7.55	0.30	0.70	0.00	0.00	0.01	0.01
318	3.14	42.30	6.59	0.22	0.78	0.01	0.00	0.01	0.01
323	3.10	63.08	5.74	0.18	0.82	0.02	0.00	0.20	0.19
328	3.05	110.96	5.21	0.18	0.82	0.03	0.00	0.00	0.00
333	3.00	50.33	4.05	0.25	0.75	0.05	0.00	0.01	0.01

Tabela A.8 - Taxa de Relaxação R_2 global de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.5}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.5}\text{Cl}$ e respectivas populações (P)

T(K)	1000/T (1/K)	R_2 rápido	R_2 lento	P rápido	P lento	σR_2 rápido	σR_2 lento	$\sigma (P)$ rápido	$\sigma (P)$ lento
303	3.30	135.53	26.92	0.60	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
308	3.25	77.69	13.94	0.40	0.60	0.01	9.34	0.04	0.04
313	3.19	58.00	10.51	0.40	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00
318	3.14	58.59	8.82	0.35	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00
323	3.10	70.91	7.48	0.25	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00
328	3.05	8.08	-	1.00	-	0.00	-	0.00	-
333	3.00	13.30	5.13	0.25	0.75	0.02	0.00	0.03	0.06

Tabela A.9 - Taxa de Relaxação R_2 global de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.6}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.4}\text{Cl}$ e respectivas populações (P)

T(K)	1000/T (1/K)	R_2 rápido	R_2 lento	P rápido	P lento	σR_2 rápido	σR_2 lento	$\sigma (P)$ rápido	$\sigma (P)$ lento
313	3.19	75.27	16.04	0.51	0.49	0.00	0.00	0.01	0.02
318	3.14	56.58	11.37	0.45	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00
323	3.10	45.62	8.55	0.40	0.60	0.00	0.00	0.01	0.01
328	3.05	43.66	6.31	0.30	0.70	0.00	0.00	0.01	0.01
333	3.00	16.92	6.64	0.30	0.70	0.01	0.00	0.20	0.19
338	2.96	21.07	4.64	0.40	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00
343	2.92	17.77	3.80	0.44	0.56	0.00	0.00	0.01	0.01

III - Tabelas de difusimetria RMN

Tabela A.10 – Coeficientes de auto-difusão (D) de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}$ e respectivas populações (P)

LI mix		298 K				313 K				328 K			
	Li%	D_1	P_1	D_2	P_2	D_1	P_1	D_2	P_2	D_1	P_1	D_2	P_2
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$	0	2.29E^{-11}	0.04	1.63E^{-12}	0.96	2.56E^{-11}	0.04	4.63E^{-12}	0.96	-	-	-	-
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.25}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.75}\text{Cl}$	0	1.44E^{-12}	1.00	-	-	6.09E^{-12}	0.52	1.86E^{-12}	0.48	1.53E^{-11}	0.42	4.78E^{-12}	0.58
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.40}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.60}\text{Cl}$	0	3.22E^{-13}	1.00	-	-	1.72E^{-12}	0.50	7.10E^{-13}	0.50	4.02E^{-12}	0.55	1.75E^{-12}	0.45
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.44}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.56}\text{Cl}$	0	1.34E^{-12}	0.30	3.83E^{-13}	0.68	2.47E^{-12}	0.45	9.04E^{-13}	0.55	3.04E^{-12}	1.00	-	-
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.50}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.50}\text{Cl}$	0	4.38E^{-12}	0.57	1.53E^{-12}	0.43	7.63E^{-12}	0.32	1.92E^{-12}	0.68	1.61E^{-11}	0.25	4.38E^{-12}	0.75
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.60}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.40}\text{Cl}$	0	5.02E^{-13}	0.65	1.68E^{-13}	0.36	2.26E^{-12}	0.32	9.58E^{-13}	0.68	5.23E^{-12}	0.25	2.31E^{-12}	0.75
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]\text{Cl}$	0	-	-	-	-	-	-	-	-	1.36E^{-13}	0.63	2.21E^{-14}	0.36

Tabela A.11 – Coeficientes de auto-difusão (D) de ^1H para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$ e respectivas populações (P)

LI mix		298K				318 K				338 K			
	Li%	D_1	P_1	D_2	P_2	D_1	P_1	D_2	P_2	D_1	P_1	D_2	P_2
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$	11	1.01E^{-11}	0.18	9.68E^{-13}	0.82	5.49E^{-12}	1.00	-	-	1.14E^{-11}	0.92	1.25E^{-12}	0.08
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.25}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.75}\text{Cl}$	11	3.98E^{-13}	0.80	1.19E^{-13}	0.20	1.05E^{-11}	0.08	1.51E^{-12}	0.92	2.03E^{-11}	0.10	5.08E^{-12}	0.90
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.50}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.50}\text{Cl}$	11	8.13E^{-12}	0.17	4.35E^{-13}	0.83	1.83E^{-11}	0.10	1.08E^{-12}	0.90	-	-	-	-
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.60}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.40}\text{Cl}$	11	1.33E^{-13}	0.87	2.07E^{-14}	0.13	9.88E^{-13}	1.00	-	-	3.30E^{-12}	0.93	3.60E^{-13}	0.07
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.75}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.25}\text{Cl}$	11	-	-	-	-	4.88E^{-12}	0.16	6.59E^{-13}	0.84	9.21E^{-12}	0.14	2.25E^{-12}	0.86

Tabela A.12 – Coeficientes de auto-difusão (D) de ^7Li para $[\text{C}_{12}\text{MIM}]_x[\text{C}_4\text{MIM}]_{1-x}\text{Cl}(\text{Li}[\text{TFSI}])_{0.11}$ e respectivas populações (P)

LI mix		25 °C				45 °C				65 °C			
	Li%	D_1	P_1	D_2	P_2	D_1	P_1	D_2	P_2	D_1	P_1	D_2	P_2
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$	11	6.33E^{-12}	1.00	-	-	2.31E^{-12}	1.00	-	-	7.58E^{-12}	1.00	-	-
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.25}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.75}\text{Cl}$	11	3.34E^{-13}	0.82	3.73E^{-14}	0.18	1.05E^{-11}	0.08	1.51E^{-12}	0.92	7.61E^{-12}	0.30	4.17E^{-12}	0.70
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.50}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.50}\text{Cl}$	11	1.81E^{-13}	1.00	-	-	8.49E^{-13}	1.00	-	-	-	-	-	-
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.60}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.40}\text{Cl}$	11	1.55E^{-13}	1.00	-	-	1.25E^{-12}	0.44	1.32E^{-13}	0.56	2.95E^{-12}	0.82	1.69E^{-13}	0.18
$[\text{C}_{12}\text{MIM}]_{0.75}[\text{C}_4\text{MIM}]_{0.25}\text{Cl}$	11	-	-	-	-	4.12E^{-13}	1.00	-	-	1.66E^{-12}	1.00	-	-

Tabela A.13 - Medidas de condutividade

Freq. [Hz]	x=0 ; y=0	x=0.25 ; y=0.11	x=0.50 ; y=0	x=0.50 ; y=0.11	x=0.75 ; y=0	x=0.75 ; y=0.11	x=1 ; y=0
1000000.00	6.98E-04	1.92E-04	4.04E-04	3.93E-04	1.79E-04	4.50E-04	5.15E-04
908000.00	6.60E-04	2.32E-04	3.70E-04	3.82E-04	1.77E-04	7.87E-05	4.92E-04
609640.00	6.57E-04	2.09E-04	3.68E-04	3.78E-04	1.80E-04	7.78E-05	4.95E-04
409320.00	6.47E-04	2.22E-04	3.70E-04	3.71E-04	1.82E-04	7.71E-05	4.95E-04
274820.00	6.26E-04	2.42E-04	3.66E-04	3.61E-04	1.83E-04	7.62E-05	4.96E-04
184520.00	5.95E-04	2.66E-04	3.61E-04	3.45E-04	1.83E-04	7.54E-05	4.88E-04
123890.00	5.56E-04	2.99E-04	3.55E-04	3.23E-04	1.82E-04	7.47E-05	4.75E-04
100000.00	5.33E-04	2.83E-04	3.52E-04	3.09E-04	1.82E-04	7.45E-05	4.69E-04
83180.00	5.13E-04	2.68E-04	3.49E-04	2.96E-04	1.81E-04	1.34E-05	4.63E-04
55848.00	4.68E-04	2.52E-04	3.58E-04	2.66E-04	1.78E-04	7.50E-05	4.48E-04
37497.00	4.21E-04	2.80E-04	3.58E-04	2.34E-04	1.73E-04	1.31E-05	4.32E-04
25176.00	3.73E-04	2.54E-04	3.58E-04	2.02E-04	1.66E-04	7.27E-05	4.12E-04
16903.00	3.24E-04	2.80E-04	3.59E-04	1.71E-04	1.56E-04	1.26E-05	3.86E-04
11349.00	2.70E-04	2.77E-04	3.59E-04	1.44E-04	1.43E-04	6.87E-05	3.55E-04
10000.00	2.60E-04	2.67E-04	3.58E-04	1.37E-04	1.38E-04	1.21E-05	3.44E-04
7619.90	2.28E-04	2.57E-04	3.57E-04	1.21E-04	1.28E-04	6.65E-05	3.17E-04
5116.10	1.84E-04	2.47E-04	3.56E-04	1.02E-04	1.13E-04	1.12E-05	2.76E-04
3435.00	1.45E-04	2.24E-04	3.57E-04	8.57E-05	9.85E-05	5.92E-05	2.34E-04
2306.30	1.12E-04	1.99E-04	3.61E-04	7.24E-05	8.54E-05	9.86E-06	1.94E-04
1300.00	7.59E-05	1.51E-04	3.64E-04	5.74E-05	7.08E-05	4.95E-05	1.45E-04
1000.00	6.34E-05	1.32E-04	3.67E-04	5.17E-05	6.54E-05	4.66E-05	1.26E-04
698.04	4.95E-05	1.08E-04	3.70E-04	4.48E-05	5.75E-05	4.25E-05	1.04E-04
468.67	3.74E-05	8.72E-05	3.71E-04	3.83E-05	4.91E-05	3.81E-05	8.46E-05
314.67	2.82E-05	7.25E-05	3.72E-04	3.27E-05	4.10E-05	3.39E-05	6.97E-05
211.28	2.13E-05	6.27E-05	3.73E-04	2.77E-05	3.36E-05	2.99E-05	5.73E-05
141.85	1.63E-05	5.52E-05	3.76E-04	2.35E-05	2.73E-05	2.60E-05	4.58E-05
100.00	1.30E-05	5.16E-05	3.78E-04	2.02E-05	2.26E-05	2.28E-05	3.67E-05
95.24	1.28E-05	5.28E-05	3.81E-04	1.98E-05	2.16E-05	2.23E-05	3.50E-05
63.95	9.91E-06	4.25E-05	3.81E-04	1.65E-05	1.75E-05	1.88E-05	2.69E-05
42.93	7.96E-06	3.26E-05	4.44E-04	1.37E-05	1.42E-05	1.56E-05	2.07E-05
28.83	6.28E-06	2.45E-05	4.28E-04	1.13E-05	1.14E-05	1.28E-05	1.58E-05
19.35	4.96E-06	1.84E-05	3.97E-04	9.17E-06	9.19E-06	1.04E-05	1.23E-05
13.00	3.93E-06	1.41E-05	3.93E-04	7.39E-06	7.37E-06	8.42E-06	9.64E-06
10.00	3.41E-06	1.19E-05	3.92E-04	6.41E-06	6.31E-06	7.24E-06	8.30E-06
8.72	3.21E-06	1.09E-05	3.91E-04	5.92E-06	5.81E-06	6.61E-06	7.72E-06
5.86	2.57E-06	8.70E-06	3.90E-04	4.66E-06	4.58E-06	5.20E-06	6.32E-06
3.93	2.03E-06	7.10E-06	3.92E-04	3.60E-06	3.55E-06	4.07E-06	5.29E-06
2.64	1.60E-06	5.91E-06	3.88E-04	2.82E-06	2.80E-06	3.13E-06	4.59E-06
1.77	1.28E-06	4.99E-06	3.90E-04	2.23E-06	2.26E-06	2.51E-06	4.04E-06
1.00	9.19E-07	3.98E-06	3.97E-04	1.63E-06	1.71E-06	1.89E-06	3.64E-06
0.80	8.34E-07	3.75E-06	3.96E-04	1.48E-06	1.59E-06	1.70E-06	3.53E-06
0.54	7.08E-07	3.34E-06	3.88E-04	1.30E-06	1.41E-06	1.46E-06	3.39E-06
0.36	7.16E-07	3.01E-06	3.96E-04	1.18E-06	1.28E-06	1.28E-06	3.27E-06
0.24	7.15E-07	2.71E-06	4.29E-04	1.09E-06	1.15E-06	1.13E-06	3.08E-06
0.16	6.43E-07	2.38E-06	4.08E-04	1.03E-06	1.04E-06	1.01E-06	2.80E-06
0.10	5.65E-07	1.93E-06	4.01E-04	9.41E-07	8.95E-07	8.64E-07	2.46E-06
0.08		1.70E-06	4.06E-04	9.15E-07	8.32E-07	7.86E-07	
0.06		1.45E-06	4.15E-04	8.49E-07	7.57E-07	6.96E-07	
0.04		1.15E-06		7.57E-07	6.59E-07	5.89E-07	
0.02		7.25E-07		6.12E-07	5.26E-07	4.51E-07	
0.01		5.55E-07		4.99E-07	4.16E-07	3.37E-07	